



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01J 1/30, 9/02, 29/04, 31/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/66523</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)</p>		
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03240</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月17日(17.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/171909 1998年6月18日(18.06.98) JP 特願平10/202995 1998年7月17日(17.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 黒川英雄(KUROKAWA, Hideo)(JP/JP) 〒576-0043 大阪府交野市松塚38-17 Osaka, (JP) 白鳥哲也(SHIRATORI, Tetsuya)(JP/JP) 〒533-0032 大阪府大阪市東淀川区淡路5-18-4 Osaka, (JP) 出口正洋(DEGUCHI, Masahiro)(JP/JP) 〒573-0093 大阪府枚方市東中振1丁目20番11-502号 Osaka, (JP)</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>北島 真(KITABATAKE, Makoto)(JP/JP) 〒631-0076 奈良県奈良市富雄北3-17-13-501 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 山本秀策(YAMAMOTO, Shusaku) 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリスタルタワー15階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開; 補正書受領の際には再公開される。</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03240</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月17日(17.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/171909 1998年6月18日(18.06.98) JP 特願平10/202995 1998年7月17日(17.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 黒川英雄(KUROKAWA, Hideo)(JP/JP) 〒576-0043 大阪府交野市松塚38-17 Osaka, (JP) 白鳥哲也(SHIRATORI, Tetsuya)(JP/JP) 〒533-0032 大阪府大阪市東淀川区淡路5-18-4 Osaka, (JP) 出口正洋(DEGUCHI, Masahiro)(JP/JP) 〒573-0093 大阪府枚方市東中振1丁目20番11-502号 Osaka, (JP)</p>	<p>北島 真(KITABATAKE, Makoto)(JP/JP) 〒631-0076 奈良県奈良市富雄北3-17-13-501 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 山本秀策(YAMAMOTO, Shusaku) 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリスタルタワー15階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開; 補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03240</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月17日(17.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/171909 1998年6月18日(18.06.98) JP 特願平10/202995 1998年7月17日(17.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 黒川英雄(KUROKAWA, Hideo)(JP/JP) 〒576-0043 大阪府交野市松塚38-17 Osaka, (JP) 白鳥哲也(SHIRATORI, Tetsuya)(JP/JP) 〒533-0032 大阪府大阪市東淀川区淡路5-18-4 Osaka, (JP) 出口正洋(DEGUCHI, Masahiro)(JP/JP) 〒573-0093 大阪府枚方市東中振1丁目20番11-502号 Osaka, (JP)</p>	<p>北島 真(KITABATAKE, Makoto)(JP/JP) 〒631-0076 奈良県奈良市富雄北3-17-13-501 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 山本秀策(YAMAMOTO, Shusaku) 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリスタルタワー15階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開; 補正書受領の際には再公開される。</p>			
<p>(54)Title: ELECTRON EMITTING DEVICE, ELECTRON EMITTING SOURCE, IMAGE DISPLAY, AND METHOD FOR PRODUCING THEM</p> <p>(54)発明の名称 電子放出素子、電子放出源、画像表示装置及びそれらの製造方法</p> <div data-bbox="472 1243 1078 1659" data-label="Diagram"> </div> <p>A...ELECTRONS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An electron emitting device comprising a first electrode (2) and an electron emitting part (24) provided on the first electrode (2) and constituted of particles or their aggregates (3), the particles (3) containing a carbonaceous material which has a carbon six-membered ring structure and contains, for example, graphite or carbon nanotube as its main component.</p>				

(57)要約

電子放出素子が、第1の電極と、該第1の電極上に配置された電子放出部と、を少なくとも備えており、該電子放出部は、粒子或いはその凝集体から構成されており、該粒子が、六炭素環構造を有するカーボン材料を含んでいる。六炭素環構造を有するカーボン材料は、例えば、グラファイト或いはカーボンナノチューブを主成分とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MN モンゴル	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MR モーリタニア	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	NZ ニュー・ジーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PL ポーランド	
DK デンマーク	KR 韓国	PT ポルトガル	
		RO ルーマニア	

明 細 書

電子放出素子、電子放出源、画像表示装置及びそれらの製造方法

5 技術分野

本発明は、電子を放出する電子放出素子及びその製造方法に関し、特に、六炭素環構造を有するカーボン材料を含む粒子或いはその凝集体を使用して形成される電子放出素子及びその製造方法に関する。更に、本発明は、上記のような電子放出素子を複数個用いて構成される電子放出源、及びそのような電子放出源を利用して構成される画像表示装置、並びにそれらの製造方法に関する。

10

背景技術

近年、高精細な薄型ディスプレイ用の電子銃に代わる電子源や、高速動作が可能な微小真空デバイスの電子源（エミッタ部）として、ミクロンサイズの微小電子放出素子の開発が盛んである。

15

従来、電子放出素子としては、高温に加熱されたタングステン等の材料に高電圧を印加して電子を放出させる「熱放出型」のものが用いられていたが、近年では、高温に加熱する必要が無く、低電圧でも電子を放出することが可能である「冷陰極型」の電子放出素子が、盛んに研究開発されている。このような冷陰極型の電子放出素子には様々なタイプがあるが、一般的には、電界放出形（F E 型）、トンネル注入型（M I M 型或いは M I S 型）、或いは表面伝導型（S C E 型）などが報告されている。

20

F E 型の電子放出素子では、ゲート電極に電圧をかけて電子放出部に電界を印加することにより、シリコン（S i）やモリブデン（M o）で作製されたコーン状の突起部から電子を放出させる。M I M 型或いは M I S 型の電子放出素子では、金属、絶縁体層、半導体層等を含む積層構造を形成し、金属層の側より電子をト

25

ンネル効果を利用して絶縁体層に注入・通過させて、電子放出部より外部に取り出す。また、SCE型の電子放出素子では、基板上に形成された薄膜の面内方向に電流を流して、予め形成された電子放出部（一般的には、薄膜の通電領域中に存在する微細な亀裂部分）から、電子を放出させる。

5 これらの冷陰極型電子放出素子の素子構造は、何れも、微細加工技術を用いることによって構成の小型化及び集積化を図ることができるという特徴を有している。

10 ここで、冷陰極型電子放出素子として要求される特性は、低電圧・低消費電力駆動で高電流が安定に得られることであるが、同時に、安価に製造し得る構成であることも必要である。

15 このような冷陰極型電子放出素子として、例えば特開平7-282715号公報に開示されている構成は、模式的に図1に示される。図1に示されている従来技術による構成は、特定の処理を行うことにより電子親和力が負となり得るダイヤモンドを電子放出源として利用しようとするものであり、その構成として、
20 ダイヤモンド膜ではなくダイヤモンド粒子を用いることにより、製造上での簡素化、更には低コスト化を実現しようとしている。

20 具体的な構成を説明すると、図1において、基板111の上に電極となる導電層112が形成され、さらにその上に、ダイヤモンド粒子113からなる電子放出部114が形成されている。ダイヤモンド粒子113は、所定の処理により、
20 電子親和力が負になっている。このダイヤモンド粒子113に対向するように電子引き出し電極（図示せず）が設けられ、この電子引き出し電極に電位を与えることにより、ダイヤモンド粒子113からなる電子放出部114から電子を取り出す。

25 ここで、ダイヤモンド粒子113は、その表面の電子親和力が負になっているので、導電層112からダイヤモンド粒子113に入った電子は、容易にダイヤモンド粒子113から放出されることが期待される。これによって、図1の構成

では、理論上は、対向する電子引き出し電極（図示せず）に高電圧を印加しなくとも、電子の取り出しが可能になることが期待される。

また、図1の構成は、ダイヤモンド粒子113を用いて電子放出部114を構成していることから、容易に且つ低コストで形成され得る。

- 5 一般的に、電子放出素子に含まれる電子放出部の構成材料は、（1）比較的に小さな電界で電子を放出し易い（すなわち、効率的な電子放出が可能である）、（2）得られる電流の安定性が良い、（3）電子放出特性の経時変化が小さい、などの特性を有することが要求される。しかし、これまでに報告されている前述のような従来技術による電子放出素子は、その動作特性の電子放出部の形状に対する依存性や経時変化が大きいという課題を有している。
- 10

また、従来技術によれば、再現性良く電子放出素子を作製することが困難であり、その動作特性の制御が非常に困難である。

前述の図1に示す従来技術の構成では、電子放出部114から電子を取り出そうとすると、実際には以下に挙げるような問題が発生する場合がある。

- 15 第1に、理論とは異なり、電子放出部114を構成するダイヤモンド粒子113の電子親和力が負であるにもかかわらず、実際には、対向する電子引き出し電極（図示せず）には、従来と同様の高電圧を印加する必要がある。これは、導電層112とダイヤモンド粒子113との界面に存在する電子障壁に起因する。導電層112とダイヤモンド粒子113とがオーミック接合を形成すれば、このよ
- 20 うな問題は発生しないが、一般には、ダイヤモンドとオーミック接合を得ることは、材料的に困難である。その結果、導電層112とダイヤモンド粒子113との間にはショットキー接合が形成されて、導電層112からダイヤモンド粒子113に電子を注入するためには、両者の界面に存在する電子障壁を、電子が越えなければならない。このため、電子放出部114を構成するダイヤモンド粒子1
- 25 13から外部に電子を引き出すためには、従来と同様に、対向する電子引き出し電極への高電圧の印加が必要となる。

更に、図1の構成では、個々のダイヤモンド粒子113が電子放出源として機能するため、均一且つ安定な電子放出を実現するためには、ダイヤモンド粒子113の塗布状態の均一性及び安定性を得ることが必要である。しかし、実際には、その実現が困難である。特に、付着状態の安定性は、ダイヤモンド粒子113の
5 サイズに大きく影響される。例えば、粒子サイズがミクロンオーダーになってくると、ダイヤモンド粒子113の欠落などが発生して、安定的な電子放出の実現が困難になる。

以上のように、図1に示す従来の構成では、導電層112からダイヤモンド粒子113に電子を効率的に注入することが困難であること、及びダイヤモンド粒子113を均一且つ安定に塗布及び固着させることが困難であること、などの理由により、十分に満足し得る動作特性を有する電子放出素子を得ることが困難である。以上のようなことから、従来技術における電子放出素子の構成、またはそれに含まれる電子放出部の構造や材料は、要求される特性を十分に満たすものであるとは言えない。

発明の開示

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、その目的は、

(1) 低電圧駆動で高電流を安定に得ることが可能な電子放出素子及びその製造方法を提供すること、(2) 六炭素環構造を有するカーボン材料を含む粒子或いは

20 粒子の凝集体を電子放出部として用いることで、低コストで製造可能であり、且つ効率的に電子を放出できる安定性の高い電子放出素子を提供すること、

(3) 特に、電子放出部材として六炭素環構造を有するカーボン材料を含む粒子を用いることで、より効率的に電子を放出できる電子放出素子を提供すること、

(4) 上記のような電子放出素子を複数個配置することにより、高効率な電子放出源を提供すること、(5) 上記のような電子放出源と画像形成部材とを用いて、
25 明るく安定な画像を表示する画像表示装置を提供すること、(6) 電子放出部と

して用いられる六炭素環構造を有するカーボン材料を含む粒子に対する重要な作製プロセスを、容易に且つ合理的に実施できる電子放出素子の製造方法を提供すること、及び（７）六炭素環構造を有するカーボン材料を含む粒子を電極に対して均一に固着させる工程を実施することにより、安定して動作する電子放出部を有する電子放出素子を、大面積に渡って容易に且つ再現性良く作成できる電子放出素子の製造方法を提供すること、である。

本発明のある局面によれば、第１の電極と、該第１の電極上に配置された電子放出部と、を少なくとも備えた電子放出素子が提供される。該電子放出部は、粒子或いはその凝集体から構成されており、該粒子が、六炭素環構造を有するカーボン材料を含んでいて、そのことによって、前述の目的が達成される。

ある実施形態では、前記電子放出部の近傍に設置された第２の電極を更に備える。

ある実施形態では、前記電子放出部が、固着材によって前記第１の電極に固着されている。

ある実施形態では、前記第１の電極の表面が凹凸形状を有しており、前記電子放出部は、該凹凸形状に沿って配置されている。

ある実施形態では、前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、グラファイトを主成分とする。

例えば、前記グラファイトが高配向性グラファイトである。

好ましくは、前記電子放出部は、前記六炭素環構造における σ 結合の切断部が電子放出方向に向いた状態で、前記第１の電極の上に配置されている。

ある実施形態では、前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、グラファイトを主成分としており、前記電子放出部は、該グラファイトの積層面に対する法線が前記第１の電極の表面にほぼ平行になるような状態で該第１の電極の上に配置されている。

或いは、前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、グラファイトを主成分と

しており、前記電子放出部は、該グラファイトの積層面に対する法線が前記第1の電極の表面にほぼ垂直になるような状態で該記第1の電極の上に配置されており、該グラファイトの上面には、該六炭素環構造における σ 結合の切断部が存在している。

- 5 ある実施形態では、前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、カーボンナノチューブを主成分とする。

例えば、前記カーボンナノチューブの先端が前記粒子の表面から突出している。

好ましくは、前記カーボンナノチューブの先端が終端せずに開放している。

- 10 例えば、前記カーボンナノチューブは、炭素電極間のアーク放電によって形成されたカーボンナノチューブを含むバルクカーボンの精製によって作成されたものである。

或いは、前記カーボンナノチューブは、触媒作用を利用したプラズマCVD法によって形成されたものである。

好ましくは、前記固着材がビークルである。

- 15 ある実施形態では、前記第1の電極が、炭素化合物を生成可能な元素を含む。

ある実施形態では、前記第1の電極が、少なくとも半導体層を1層以上含む多層構造を有する。

- 20 本発明の他の局面によれば、第1の電極と、該第1の電極上に配置された電子放出部と、を少なくとも備えた電子放出素子において、該電子放出部は、粒子或いはその凝集体から構成されており、該電子放出部は、固着材によって該第1の電極の上に固着されていて、そのことによって、前述の目的が達成される。

好ましくは、前記粒子が、六炭素環構造を有するカーボン材料を含んでいる。

好ましくは、前記固着材がビークルである。

- 25 好ましくは、前記固着材は、前記第1の電極の表面における前記電子放出部の固着箇所のみが存在しており、該第1の電極の表面のその他の部分には存在していない。

本発明の更に他の局面によれば、第1の電極を形成する工程と、該第1の電極上に、粒子或いはその凝集体から構成された電子放出部を配置する工程と、を少なくとも含む電子放出素子の製造方法において、該粒子として、六炭素環構造を有するカーボン材料を含む材料からなる粒子を使用し、そのことによって、前述
5 の目的が達成される。

ある実施形態では、前記電子放出部の近傍に第2の電極を設置する工程を更に含む。

ある実施形態では、前記電子放出部を配置する工程は、固着材によって該電子放出部を前記第1の電極に固着する工程を含む。

10 好ましくは、前記固着材としてビークルを使用する。

ある実施形態では、前記第1の電極の表面に凹凸形状を形成する工程を更に含み、前記電子放出部を該凹凸形状に沿って配置する。

例えば、前記凹凸形状をサンドブラスト法で形成する。

或いは、前記凹凸形状をエッチング法で形成する。

15 ある実施形態では、前記第1の電極の上に前記電子放出部を配置する工程は、所定の固着材に前記粒子を混合させた溶液を該第1の電極の表面に塗布する塗布工程と、該塗布された溶液を乾燥させる乾燥工程と、を含む。

前記塗布工程をスピナー塗布によって行ってもよい。

20 好ましくは、前記乾燥工程によって、前記固着材が、前記電子放出部の電子放出サイト近傍の表面から除去される。

ある実施形態では、前記固着材を、少なくとも前記電子放出部の電子放出サイト近傍の表面から除去する工程を更に含む。

ある実施形態では、前記第1の電極の上に前記電子放出部を配置する工程は、前記電子放出素子を構成する粒子が混合された溶液を該第1の電極の表面に塗布する塗布工程と、少なくとも、該塗布された溶液に含まれる前記電子放出部の
25 電子放出サイト近傍の表面から該溶液を除去するとともに、該電子放出部と該第

1の電極との間に炭化物を形成する処理工程と、を含み、該炭化物によって該電子放出部を該第1の電極に固着させる。

好ましくは、前記処理工程は、水素、酸素、窒素、アルゴン、クリプトン、炭化水素の中の少なくとも1つを含むプラズマへの暴露工程を含む。

- 5 本発明の更に他の局面によれば、第1の電極を形成する工程と、該第1の電極上に、粒子或いはその凝集体から構成された電子放出部を配置する工程と、を少なくとも含む電子放出素子の製造方法において、該第1の電極の上に該電子放出部を配置する工程は、所定の固着材と該電子放出部を構成する粒子とが混合された溶液を該第1の電極の表面に塗布する塗布工程と、少なくとも、該塗布された
10 溶液に含まれる前記電子放出部の電子放出サイト近傍の表面から該固着材が除去されるように、該溶液を乾燥させる乾燥工程と、を含んでおり、そのことによって、前述の目的が達成される。

好ましくは、前記粒子として、六炭素環構造を有するカーボン材料を含む材料からなる粒子を使用する。

- 15 好ましくは、前記固着材としてビークルを使用する。

好ましくは、前記乾燥工程によって、前記固着材は、前記第1の電極の表面における前記電子放出部の固着箇所のみが存在し、該第1の電極の表面のその他の部分には存在しない。

- 本発明の電子放出源は、所定のパターンに配置された複数の電子放出素子と、
20 該複数の電子放出素子の各々に入力信号を供給する手段と、を備えており、該複数の電子放出素子の各々は、上記で説明した本発明の電子放出素子であって、該複数の電子放出素子が、各々への該入力信号に応じてそれぞれ電子を放出するように構成されていて、そのことによって、前述の目的が達成される。

- 本発明の画像表示装置は、上記で説明した本発明の電子放出源と、該電子放出
25 源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材と、を備えており、そのことによって、前述の目的が達成される。

本発明の電子放出源の製造方法は、複数の電子放出素子を、各々への入力信号に応じて電子を放出するように、所定のパターンに配列して形成する工程と、該複数の電子放出素子の各々に該入力信号を供給する手段を形成する工程と、を含み、該複数の電子放出素子の各々を、上記で説明した本発明の方法によって形成し、そのことによって、前述の目的が達成される。

本発明の画像表示装置の製造方法は、電子放出源を構成する工程と、該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材を、該電子放出源に対して所定の位置関係に配置する工程と、を含み、該電子放出源を上記で説明した本発明の方法によって形成し、そのことによって、前述の目的が達成される。

図面の簡単な説明

図1は、従来技術による冷陰極型電子放出素子の構成を模式的に示す図である。

図2は、本発明の第1の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す図である。

図3は、本発明の第1の実施形態における電子放出素子の製造プロセスのある工程を説明するための図である。

図4は、本発明の第1の実施形態における電子放出素子の製造プロセスのある工程を説明するための図である。

図5は、本発明の第1の実施形態における電子放出素子の製造プロセスのある工程を説明するための図である。

図6は、本発明の第1の実施形態における電子放出素子の製造プロセスのある工程を説明するための図である。

図7は、グラファイトの層状構造を模式的に示す図である。

図8は、グラファイト粒子の構造を模式的に示す図である。

図9は、本発明の第2の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す

図である。

図10は、本発明の第3の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す図である。

図11は、カーボンナノチューブの構造を模式的に示す図である。

5 図12は、カーボンナノチューブの先端部の閉じた状態を模式的に示す図である。

図13は、カーボンナノチューブの先端部の開放された状態を模式的に示す図である。

10 図14は、カーボンナノチューブを含むカーボン膜の状態を模式的に示す図である。

図15は、カーボンナノチューブを含む粒子の状態を模式的に示す図である。

図16は、本発明の第4の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す図である。

15 図17は、本発明の第5の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す図である。

図18は、本発明の第5の実施形態における電子放出素子の他の構成を模式的に示す図である。

図19は、本発明の第6の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す図である。

20 図20(a)及び(b)は、グラファイトの微視的構成及び巨視的構成を、それぞれ模式的に示す図である。

図21は、本発明の第6の実施形態における電子放出素子の他の構成を模式的に示す図である。

25 図22は、本発明の第6の実施形態における電子放出素子の更に他の構成を模式的に示す図である。

図23は、本発明の第6の実施形態における電子放出素子の更に他の構成を模

式的に示す図である。

図24(a)～(d)は、本発明における電子放出素子の製造プロセスの各工程を説明するための図である。

5 図25は、本発明における電子放出素子の他の製造プロセスのある工程を説明するための図である。

図26は、本発明の第8の実施形態における画像表示装置の構成を模式的に示す断面図である。

図27(a)～(d)は、図26の画像表示装置の製造プロセスの各工程を説明するための図である。

10 図28は、本発明の第9の実施形態における電子放出源の構成を模式的に示す図である。

図29は、本発明の第10の実施形態における画像表示装置の構成を模式的に示す図である。

15 図30は、本発明の第6の実施形態における電子放出素子の更に他の構成を模式的に示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、図面を参照しながら、本発明の様々な実施形態について説明する。なお、図面中で、対応する構成要素には同じ参照番号を付しており、重複する説明は省略することがある。

20 高効率な電子放出素子を実現するためには、電子の放出を容易にする素子構造の設計及び材料の選択が、重要な考慮事項になる。また、実用面からは、低価格で製造できることが望まれる。そこで、本発明では、六炭素環構造を有するカーボン材料を含有する粒子或いはその凝集体を電子放出部として使用することにより、高効率で電子を放出し且つ面発光が可能であるような、容易に製造される電子放出素子を実現する。

なお、本願明細書で述べる「粒子」とは、特定の形状に限定されるものではない。いわゆる粒状の形状を有する分離された個体の他に、針状、筒状、球状など、様々な形状を有する分離された個体を、包括的に示す。また、以下では、説明の簡単化のために、「粒子或いはその凝集体」を単に「粒子」と称することがある。

5

(第1の実施形態)

本発明の電子放出素子では、少なくとも、第1の電極（導電層）と、該第1の電極に固着された粒子を包含する冷陰極部と、が設けられる。図2は、そのような本発明の構成に従った第1の実施形態における電子放出素子の構成を、模式的に示す構成図である。

10

具体的には、図2の構成において、1は基板（本実施形態ではガラス基板）、2は第1の電極（本実施形態ではクロム電極）、24は電子放出部、4は絶縁層（本実施形態では SiO_2 層）、5は第2の電極（本実施形態ではアルミニウム電極）である。電子放出部24は、電子放出部材の粒子3から構成されており、例えばグラファイト粒子3から構成される。

15

本実施形態の電子放出素子は、図3～図6を参照して以下に説明するようなプロセスで、形成される。

まず、図3に示すように、ガラス基板1の上に、RFスパッタリング法で厚さ200nmのクロム電極2を形成する。

20

次に、イソブチルメタアクリレートをブチルカルビトールで希釈した溶液20ccに平均粒径5 μm のグラファイト粒子400mgを混入し、超音波攪拌或いは回転ローラによる攪拌などで、均一に分散させる。このとき、グラファイト粒子の分布密度は、 2×10^7 個/ cm^2 である。この溶液をクロム電極2の上にスピナーで塗布し、300℃雰囲気中で1時間放置して乾燥させる。これにより、図4に示すように、クロム電極2の上にグラファイト粒子3が付着する。なお、図4で、6は、グラファイト粒子3が分散されていた溶液に含まれる有機物を示

25

す。

乾燥後に、図5に示すように、グラファイト粒子3が塗布された電極表面を水素プラズマ7に曝して、グラファイト粒子3の表面に残留する有機物6を除去する。この時のガラス基板1の温度は、例えば350度となる。ここで、プラズマ7の温度及び基板1の温度を適切に設定することによって、プラズマ7に曝した有機物6が分解除去される一方で、グラファイト粒子3とクロム電極2との間に位置している有機物6は、図5の丸の中に拡大図として模式的に示しているように、炭化して炭化物8となり、処理後も残存する。この炭化物8によって、グラファイト粒子3がクロム電極2に固着される。一方、グラファイト粒子3の表面の有機物6を除去することで、グラファイト粒子3（電子放出部24）からの電子放出特性が、安定して保持される。

更に、 SiO_2 層4（厚さ15 μm ）及びアルミニウム電極5（厚さ0.1 μm ）をスパッタリング法で順に形成し、エッチングにより、所定の箇所にホールを形成する。グラファイト粒子3が付着したクロム電極2は、このホールの中に位置される（図6参照）。

以上のプロセスで作成した電子放出素子では、クロム電極2とアルミニウム電極5との間に45Vの電位差を印加すると、グラファイト粒子3からの電子の放出が始まる。更に、75Vの電位差の印加で、約30 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ の電子放出密度が確認できた。

なお、本実施形態では、水素プラズマ処理によって、グラファイト粒子3の表面に残留する有機物6を除去し且つグラファイト粒子3と第1の電極（クロム電極）2との間に水素プラズマ処理によって炭化物8を形成して、グラファイト粒子3を第1の電極2に固着している。しかし、不必要な残存有機物の除去やグラファイト粒子の固定方法は、これに限るものではない。例えば、上記のプロセスは、少なくとも水素、酸素、窒素、アルゴン、クリプトン、炭化水素の中の1つ以上を含むプラズマへの暴露工程を含み得る。このようなプラズマに直接に曝さ

れた有機物 6 は、分解除去されるが、電子放出部 2 4（六炭素環構造を有するカーボン材料を含む電子放出部材の粒子 3）と第 1 の電極 2 との間に介在する有機物 6 は、一部が分解されて炭化物 8（炭素或いは炭素を主成分とする材料）に変質する。この炭化物 8 が固着材として機能して、電子放出部 2 4（粒子 3）を、
5 第 1 の電極 2 に強固に固着させる。

上記の構成では、グラファイト粒子 3 を電子放出部 2 4 として使用しているが、電子放出部 2 4 の構成材料は、グラファイト粒子 3 に限られるわけではなく、六炭素環構造を有するカーボン材料を含む材料とすればよい。但し、実用上は、電子放出部 2 4 をグラファイト粒子 3 或いはグラファイト粒子の凝集体で構成することが好ましいことを、本願発明者らは確認した。
10

すなわち、グラファイトは、図 7 に示すように六炭素環が連なる層状構造であるが、本願発明者らによる検討によって、六炭素環が途切れた部分（六炭素環における σ 構造の切断部）1 5 から、電子が放出され易いことが見い出された。その一方で、六炭素環の表面部 1 6 からは、電子を放出させることが困難であることも、見い出した。
15

また、図 8 に模式的に示すように、粒子状のグラファイトでは、粒子の周辺部 1 7 は六炭素環が途切れた状態（図 7 の 1 5 に相当する）であり、そこからは容易に電子が放出される。従って、グラファイト粒子 3 を高密度に均一に分散塗着させて電子放出部 2 4 として機能させることにより、高密度な電子放出部 2 4 を備えた電子放出素子を実現できる。なお、グラファイト粒子の凝集体でも、同様の効果が得られる。
20

また、グラファイト粒子 3、或いは、その他の六炭素環構造を有するカーボン材料を含む電子放出部 2 4 は、第 1 の電極 2 に固着されていることが好ましい。

上記の説明では第 1 の電極 2 をクロム電極としているが、第 1 の電極 2 が、炭素化合物を生成可能な元素を 1 つ以上含有していることが、更に好ましい。この構成によれば、電子放出部 2 4 として機能する六炭素環構造を有するカーボン材
25

料を含む材料と第1の電極2との間に、炭素化合物が容易に形成される。この結果、電子放出部24（電子放出部材の粒子3）を、電氣的且つ機械的に強固且つ安定に、第1の電極2に固着することができる。この結果、電子放出部24への第1の電極2からの電子の移動が容易となり、電子放出特性が向上する。

5

（第2の実施形態）

図9に、本発明の第2の実施形態を示す。基本的な構成は第1の実施形態と同じであるが、図9に示す第2の実施形態の構成では、クロム電極3の上に分散塗布されて電子放出部24として機能するグラファイト粒子3が、その端部17（図8参照）が第2の電極（アルミニウム電極）5の方向（クロム電極2に垂直上方）を向くように（すなわち、電子放出方向を向くように）、配置されている。

10

先述のように、グラファイトは六炭素環が連なる層状構造であり、グラファイト粒子3の端部17は、六炭素環が途切れた部分（図7の参照番号15）に相当する。従って、グラファイト粒子3の端部17が、電子放出方向であるアルミニウム電極5の方向（クロム電極2に垂直上方）を向く図9の構成によれば、グラファイト粒子3の端部17に位置する六炭素環の途切れた部分に電界が集中し易くなり、更に電子が放出しやすくなる。このため、第1の実施形態に比べて、更に低い電圧で電子を放出することが可能となる。

15

具体的には、本実施形態の電子放出素子では、クロム電極2とアルミニウム電極5との間に30Vの電位差を印加すると、グラファイト粒子3からの電子の放出が始まる。更に、50Vの電位差の印加で、約 $30\mu\text{A}/\text{mm}^2$ の電子放出密度が確認できた。また、本実施形態の構成では、粒子3を密に分散配置させることができるので、第1の実施形態に比べて、電子を放出する点（「電子放出サイト」とも称する）の数が増加するとともに、電子放出サイトの分布の均一性も向上した。

20

25

なお、電子放出部24として機能する粒子として、グラファイト粒子の代わり

の他の材料の粒子を使用する場合であっても、電子が放出され易い箇所を上記のように電子放出方向に向けて配置することによって、上記と同様の効果を得ることができる。

例えば、次の実施形態で説明するカーボンナノチューブを使用して電子放出部
5 24を構成する場合には、カーボンナノチューブをその先端が電子放出方向を向くように配置すればよい。

(第3の実施形態)

図10は、本発明の第3の実施形態における電子放出素子の構成を、模式的に
10 示す構成図である。

具体的には、図10の構成において、1は基板（本実施形態では石英ガラス基板）、2は第1の電極（本実施形態ではタングステン電極）、24は電子放出部、14は第2の電極として機能するメッシュ状電極である。本実施形態では、カーボンナノチューブ或いはカーボンナノチューブの凝集体を含むカーボン粒子（後述するカーボンナノチューブ粒子）9によって、電子放出部24を構成している。
15

図11に模式的に示すように、カーボンナノチューブ11は六炭素環で構成される針状の粒子であり、アスペクト比（粒子長／粒子径）は非常に大きい。このため、カーボンナノチューブ11の先端には電界が集中しやすくなり、容易に電子が放出される。この時、カーボンナノチューブ11の先端が、図12に参照番号11aで示すように、炭素原子が結合して閉じた状態にあるよりも、図13に
20 参照番号11bで示すように、終端の炭素原子が開放されている状態であることが、効率的な電子放出を実現するためには好ましい。

カーボンナノチューブ11は、炭素電極間のアーク放電によって形成されたカーボンナノチューブを含むバルクカーボンの精製によって作成してもよく、或いは、触媒作用を利用したプラズマCVD法によって形成してもよい。
25

カーボン電極（不図示）間のアーク放電による形成プロセスを更に説明すると、

80 Torrのヘリウム雰囲気中に設置されたカーボン電極間にアーク放電を発生させる。これによって、カーボン電極の一部がスパッタリング蒸着され、カーボン膜を形成する。図14に模式的に示すように、このようにして形成されたカーボン膜10の中には、約20%の割合でカーボンナノチューブ11が含有される。これらのカーボンナノチューブ11は、典型的には直径10 nm且つ長さ2~3 μm の針状構造である。なお、カーボン膜10に含まれるカーボンナノチューブ11以外の成分は、殆どがカーボン粒子である。

本実施形態では、このようにして形成したカーボンナノチューブ11を含むカーボン膜10を粒子状に粉碎して、図10の構成における電子放出部24を構成する電子放出部材の粒子9として、使用している。なお、以下の説明では、このようにして得られた粒子9を、カーボンナノチューブ粒子9とも記述する。

本実施形態の電子放出素子は、以下に説明するようなプロセスにて、形成される。

まず、第1の工程として、石英ガラス基板1の上に、RFスパッタリング法で、厚さ200 nmのタングステン電極2を形成する。次に、第2の工程として、酢酸イソアミンの溶液20 ccに平均粒径20 μm のカーボンナノチューブ粒子200 mgを混入し、超音波攪拌或いは回転ローラを用いた攪拌などで、溶液中に均一に分散させる。このとき、カーボンナノチューブ粒子の分布密度は、 6×10^8 個/ cm^2 である。次に、第3の工程として、この溶液をタングステン電極2の上にスピナーで塗布し、300℃雰囲気で1時間放置して乾燥させる。更に、第4の工程として、乾燥後に、カーボンナノチューブ粒子が塗布された表面を、1%の酸素を含む水素ガスのプラズマに曝す。この時の石英ガラス基板1の温度は、例えば700℃となる。そして、第5の工程として、石英ガラス基板1の上方に、50 μm の距離を隔ててメッシュ状電極14を設置する。

上記の第1~第3の工程は、第1の実施形態における対応する工程と、基本的に同様である。しかし、本実施形態では、第4の工程において、分散配置された

カーボンナノチューブ粒子9の表面を、基板温度700℃の高温状態で、1%の酸素を含む水素ガスのプラズマに曝す。この条件下では、カーボン粒子の方がカーボンナノチューブ11よりエッチングされやすいために、図15に模式的に示すように、カーボンナノチューブ11の一部が、粒子9から飛び出した構造となる。この結果、カーボンナノチューブ11の先端には強い電界集中が発生し、電子が放出しやすくなる。

また、アーク放電で形成されたカーボンナノチューブ11は、図12のように、その先端が閉じた構造11aであるが、温度700℃の高温雰囲気中で1%の酸素を含む水素ガスのプラズマに曝されることにより、先端がエッチングされて、図13のように先端が開放された構造11bとなる。このように先端が開放された構造11bは、言い換えれば、六炭素環が切れた状態であり、第1の実施形態でも説明したように電子が放出され易くなる。また、同時に、電子放出サイト数も増加する。

更に、上記のプラズマ処理によって、カーボンナノチューブ粒子9とタングステン電極2との界面では、炭素化合物であるタングステンカーバイド(WC)が形成される。この炭素化合物によって、カーボンナノチューブ粒子9はタングステン電極2に固着される。この結果、カーボンナノチューブ粒子9とタングステン電極2との間の接触抵抗は小さくなり、電子は安定に供給される。なお、そのような炭素化合物を生成させるためには、第1の電極2の材料は、タングステンに限らず、シリコン或いはチタンなどの他の材料でもかまわない。更に、第1の電極2は、タングステンと銅、或いはタングステンとアルミニウムの混合物であってもかまわない。

以上のように、カーボンナノチューブ粒子9によって電子放出部24を構成する電子放出素子を上記のようなプロセスで形成すると、低印加電圧で多くの電子を安定に放出できる電子放出素子を実現できる。具体的には、メッシュ状電極14の印加電圧が50Vにおいて電子放出が開始されて、印加電圧70Vで50μ

A/mm²の電子放出密度を確認できた。

なお、カーボンナノチューブ粒子9を水素プラズマに曝する雰囲気は、本実施形態に記載した条件に限るものではない。プラズマ処理時に水素中に混入される酸素量は、0.1atm%～20atm%であることが好ましい。混入される酸素量が0.1atm%以下では、エッチング効果が低下し、カーボンナノチューブ11の一部が粒子9から飛び出した構造になり難く、同時に、カーボンナノチューブ11の先端が開放され難くなるために好ましくない。一方、混入される酸素量が20atm%以上になると、エッチング作用が強くなり過ぎて、プロセス条件の制御が困難となる。

また、上記のプラズマ処理時の基板1の温度は、プラズマの条件によってその最適条件が変わる。但し、基板温度が200℃以下では、エッチング効果が極端に低下するために好ましくない。また、第1の電極2の構成材料として炭素化合物を合成する材料を使用する場合には、炭素化合物が合成できる温度以上に、基板温度を保持することが好ましい。更に、基板温度が1000℃以上になると、エッチング作用が強くなり過ぎてプロセス条件の制御が困難となるため、好ましくない。

なお、上記の本実施形態の説明では、第2の電極としてメッシュ状電極14を使用しているが、これに代えて、第1の実施形態で説明したような形状の電極構成としても良い。

また、本実施形態で説明したメッシュ状電極14は、カーボンナノチューブ粒子9を使用する場合に限らず、他の電子放出部材を使用して電子放出部24を構成する場合にも使用可能であり、本願明細書の他の実施形態において使用することも可能である。

(第4の実施形態)

図16は、本発明の第4の実施形態における電子放出素子の構成を、模式的に

示す構成図である。

具体的には、図16の構成において、1は基板（本実施形態ではガラス基板）、2は第1の電極（本実施形態ではアルミニウム電極）、24は電子放出部、4は絶縁層（本実施形態では SiO_2 層）、5は第2の電極（本実施形態ではアルミニウム電極）、13は Si 半導体層である。電子放出部24は、電子放出部材の粒子3、例えばグラファイト粒子3から構成される。

本実施形態の電子放出素子では、基板1の上に Si 半導体層13が形成されており、その上に形成される第1の電極2が、実質的に多層構造を有している。このような本実施形態の電子放出素子は、第1の実施形態において図3～図6を参照して説明したプロセスに、更に Si 半導体層13を形成する工程を付加した、以下のようなプロセスによって形成される。

まず、ガラス基板1の上に、プラズマCVD法で、厚さ250nmの Si 半導体層13（P型：比抵抗 $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を形成する。続いて、 Si 半導体層13の上に、RFスパッタリング法で厚さ500nmのアルミニウム電極2を形成する。次に、イソブチルメタアクリレートをブチルカルビトールで希釈した溶液20ccに平均粒径5 μm のグラファイト粒子400mgを混入し、超音波攪拌或いは回転ローラによる攪拌などで、均一に分散させる。このとき、グラファイト粒子の分布密度は、 2×10^7 個/ cm^2 である。この溶液をアルミニウム電極2の上にスピナーで塗布し、300℃雰囲気で1時間放置して乾燥させる。これにより、アルミニウム電極2の上にグラファイト粒子3が付着する。更に、乾燥後に、グラファイト粒子が塗布された表面を水素プラズマに曝して、グラファイト粒子3の表面に残留する有機物を除去する。そして、 SiO_2 層4（厚さ15 μm ）及びアルミニウム電極5（厚さ0.1 μm ）をスパッタリング法で順に形成し、エッチングにより、所定の箇所にホールを形成する。グラファイト粒子3が付着したアルミニウム電極2は、このホールの中に位置される。

このように、基板1の上に、少なくとも Si 半導体層13のような半導体層或

いは高抵抗層を1層以上設けて、その上に第1の電極2を形成することで、第1の電極2を実質的に多層構造とすれば、この半導体層或いは高抵抗層により異常放電が発生し難くなり、放出される電流値が安定する。

具体的には、以上のプロセスで作成した電子放出素子では、アルミニウム電極5に45Vの電圧を印加すると電子の放出がはじまり、印加電圧75Vで約30 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ の電子放出密度を確認できた。この時、異常放電等による素子の破壊は全く認められず、エミッション電流も極めて安定していた。Si半導体層13を設けないと、約50%の経時的なエミッション電流のバラツキが生じるが、本実施形態によれば、経時的なエミッション電流のバラツキは10%以下であった。

上記のSi半導体層13のような半導体層或いは高抵抗層を1層以上設けて第1の電極2を実質的に多層構造にする構成は、本願明細書の他の実施形態においても、適用可能である。

なお、これまでの説明では、第2の電極として、電子放出部に対応する位置に開口部が設けられている形状の電極やメッシュ状電極を使用しているが、これらに代えて、以下の実施形態で説明するような、開口部を有さない平面状電極が電子放出部から所定の距離を隔てて配置されている構成としても良い。

(第5の実施形態)

図17は、本発明の第5の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す断面図である。

図17に示すように、本実施形態の電子放出素子では、基板61の上に、第1の電極として機能する導電層51が形成されている。その導電層51の上に、電子放出部材の粒子52が固着材53によって固定されて、電子放出部54を形成している。更に、基板61に対向するように電子引き出し電極(第2の電極)55が配置されている。

図17の構成は、一般的にダイオード構成と呼ばれる。この構成を有する電子放出素子では、電子引き出し電極55に電圧を印加し、電子放出部54を構成する粒子52に電界を集中させて、そこから電子56を取り出す。

ここで、電子放出部54から電子56を時間的且つ場所的に均一に放出させるためには、電子放出部54を構成する粒子52を、導電層（第1の電極）51に対して、确实且つ均一に、更に高密度で塗布及び付着させることが必要である。本実施形態では、粒子52を固着材53により固定されているので、非常に安定な付着状態が確保できる。

図17では、導電層51と粒子52との近傍にのみ固着材53が存在する状態を示したが、特にこれに限るものでない。例えば、図18に示すように、粒子52の表面にも固着材53が存在する状態としてもよい。但し、このように粒子52の表面に固着材53が存在している場合に、実際の電子放出点（電子放出サイト）の近傍の表面も固着材53で覆われてしまうと、電子が放出され難くなる。従って、少なくとも粒子52の電子放出点（電子放出サイト）の近傍の表面、図示されている構成では粒子52の上端部の近傍では、固着材53が存在せずに、粒子52の表面が露出していることが好ましい。

この点に関連して、後に図24（d）として示すように、電子放出部材の粒子52の表面の固着材が除去されて、電子放出部材の本来の電子放出特性が確保される一方で、導電層51と粒子52との間に十分な量の固着材73が残存して、十分な固着性が確保されるような状態を実現することが、好ましい。このような状態は、固着材53として、蛍光体塗布などで多用される材料であるビークルを用いることによって、実現される。ビークルは、真空中での使用に際して実績があるので有利であることに加えて、上記のような固着状態を実現できることから、固着材53として好ましい材料である。

電子放出部54を構成する電子放出部材の粒子52は、互いに独立した状態であってもよく、或いは、一部が凝集した状態であっても構わない。また、導電層

5 1 は、電子放出部 5 4 を構成する粒子 5 2 に電子を供給する電極として作用するものであり、通常の金属をはじめとする導電性の薄膜或いは厚膜で構成することができる。また、導電層 5 1 が 1 層構造或いは多層構造の何れであっても、本発明の効果が得られる。また、構造上、許容される場合には、基板 6 1 と導電層 5 1 とを兼ねた構成も可能である。

以上のように、電子放出部材の粒子 5 2 を固着材 5 3 で導電層 5 1 の上に付着させれば、電子供給源である導電層（電極）5 1 と粒子 5 2 との間が確実に固着されてその信頼性が高まるとともに、両者の間にオーミック接合が確立されて、導電層 5 1 から粒子 5 2 への電子の注入が良好に行われる。

10 なお、以上の説明において、電子放出素子の構成を、上記のダイオード構成に代えて、電子放出部 5 4 に対応した箇所に開口部を有する引き出し電極が電子放出部 5 4 と所定の間隔を隔てて設けられている、いわゆるトライオード構成としても、同様の効果が得られる。

15 （第 6 の実施形態）

図 1 9 は、本発明の第 6 の実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す断面図である。本実施形態では、第 5 の実施形態で説明した構成における電子放出部 5 4 を構成する電子放出部材の粒子を、特にグラファイト粒子 7 2 としている。

20 図 1 9 の構成をあらためて説明すると、本実施形態の電子放出素子では、基板 6 1 の上に導電層（電極）5 1 が形成されている。その導電層 5 1 の上に、グラファイト粒子 7 2 が固着材 5 3 によって固定されて電子放出部 5 4 を形成している。更に、基板 5 1 に対向するように電子引き出し電極 5 5 が配置されている。

25 図 1 9 の構成も、一般的にダイオード構成と呼ばれる。この構成を有する電子放出素子では、電子引き出し電極 5 5 に電圧を印加し、電子放出部 5 4 を構成するグラファイト粒子 7 2 に電界を集中させて、そこから電子 5 6 を取り出す。

ここで、図20(b)には、グラファイト粒子72の巨視的状态を模式的に示している。これを微視的に見れば、図20(a)に模式的に示すように、六炭素の環状構造が2次元的に広がったものが、層状に重なった構造を有している。第1の実施形態に関連しても説明したように、グラファイト粒子72の端面には、
5 微視的構造である六炭素環における σ 結合の切れた部分が露出している。従って、グラファイト粒子72に電界を集中させると、そのような σ 結合の切れた露出部分から(図19の構成では、図中に電子56の放出経路として矢印で模式的に示しているように、その端部から)、電子が多く放出されることが、実験により判っている。

10 この点に関連して、本願発明者らが行ったグラファイト粒子の電子放出に関する実験結果を以下に説明する。

具体的には、上記で説明したダイオード構成を有する電子放出素子において、真空度が 10^{-7} Torr オーダの雰囲気中で $10\text{ V}/\mu\text{m}$ の電界強度が得られるように電圧を印加して、エミッション電流を測定したところ、電子放出部を構成する電子放出部材の粒子としてグラファイト粒子を使用している場合には、 μ
15 A オーダのエミッション電流が得られた。これに対して、同様の条件で、電子放出部材としてCu、Al、及び TiO_2 を使用すると、何れの場合もnAオーダのエミッション電流しか得られなかった。このように、電子放出部材としてグラファイト粒子を使用することによって、より効率的な電子放出を実現することができる。
20

グラファイト粒子における上述のような六炭素環の σ 結合の切れた部分は、自然発生的なものでも良いし、後工程で形成したものでも良い。

例えば、図21には、図19の構成において、その積層面に対する法線が導電層(電極)51の表面にほぼ垂直になるように配置されているグラファイト粒子72の表面(上面)に、凹部(切り込み部)722を設けている。これによって、
25 この部分722に、 σ 結合の切れた部分を露出させる。これによって、この凹部

722から電子が放出され易くなり、実質的にこの凹部722の近傍が、電子放出部54として作用することになる。更に、この凹部722をグラファイト粒子72の表面に選択的に形成することにより、電子放出を選択的に行わせることが可能になる。

5 また、図21に示す凹部722を有する構成において、グラファイト粒子72として、その六炭素環構造の配向性が高い高配向性グラファイトを用いると、上述した効果が更に顕著に得られるようになる。本願発明者らが行った実験では、商品名「スーパー・グラファイト」として知られているグラファイト・シートの表面にカッター・ナイフで凹形状の筋（切り込み部）を形成し、その部分からの
10 電子放出状態を測定したところ、グラファイト・シートの端面に加えて、上記で形成された凹形状の筋部からも、電子が放出することが確認された。

 或いは、上記のようなグラファイト粒子72の表面の凹部722を、機械的に形成する代わりに化学的な作用によって形成しても、同様の効果を得ることができる。

15 更に図22に示す構成では、グラファイト粒子72を、その端面が電子引き出し電極55に向く様な方向に（すなわち、その積層面に対する法線が導電層（電極）51の表面にほぼ平行になるように向けて）、導電層51の上に固着材53によって固着している。

 グラファイト粒子は、図20（a）に示した微視的積層構造に起因して、図2
20 0（b）に模式的に示すような扁平形状をとる場合が多い。このため、導電層51の上にグラファイト粒子72を塗布すると、その積層面に対する法線が、導電層51の表面の法線と略平行となる場合が多い。このような場合には、電子放出に最も貢献するグラファイトの端面が電子引き出し電極55に対向しないので、端面に露出している六炭素環の σ 結合の切れた部分への電界の集中は、非効率に
25 なる。

 これに対して、図22に示すように、グラファイト粒子72の端面が電子引き

出し電極 5 5 に向くような配置（すなわち、その積層面に対する法線が導電層（電極） 5 1 の表面にほぼ平行になるような配置）とすることによって、端面へ電界を効果的に集中させることができ、電子放出効率を向上させることができる。

5 図 2 2 に示す構成において、グラファイト粒子 7 2 として、その六炭素環構造の配向性が高い高配向性グラファイトを用いると、上述した効果が更に顕著に得られるようになる。

更に、図 2 3 に示す構成では、図 1 9 における基板 6 1 に代えて、表面に凹凸形状を有する基板 6 2 を使用して、その凹凸形状の上に導電層 5 1 を設けている。
10 電子放出部材としてのグラファイト粒子 7 2 は、この凹凸形状に沿って設置され、更にその上方に、電子引き出し電極 5 5 を設けている。

このような構成では、グラファイト粒子 7 2 は、基板 6 2 の表面の凹凸形状に沿って固着されることにより、必然的に、その端面を電子引き出し電極 5 5 に向けて、固着される。これによって、六炭素環の σ 結合の切れた部分が露出しているグラファイト粒子 7 2 の端面が電子引き出し電極 5 5 に対向するようになるので、電界集中が効果的に発生して、電子放出効率が向上する。なお、図 2 3 に示す構成においても、グラファイト粒子 7 2 として、その六炭素環構造の配向性が高い高配向性グラファイトを用いると、上述した効果が更に顕著に得られるようになる。
15

20 上述したような凹凸形状の形成方法としては、エッチングによる基板表面の粗面化やブラスト処理による基板表面の粗面化など、公知の方法を適宜選択すればよい。或いは、凹凸形状が設けられた基板表面に導電層を形成して、それによって導電層を間接的に凹凸形状に設ける代わりに、平坦な基板表面に導電層を形成した後に、その導電層の表面に直接に凹凸形状を設けても、上記と同様の効果を得ることができる。
25

なお、以上の説明において、電子放出素子の構成を、上記のダイオード構成に

代えて、電子放出部 5 4 に対応した箇所に開口部を有する引き出し電極が電子放出部 5 4 と所定の間隔を隔てて設けられている、いわゆるトライオード構成としても、同様の効果が得られる。

5 なお、以上の説明における固着材 5 3 の存在状態は、上記で特に図示しているものに限るものでなく、グラファイト粒子 7 2 からの実際の電子放出点を固着材が覆わない限りは、他の形態であっても構わない。例えば、図 3 0 に模式的に示すように、グラファイト粒子 7 2 の表面の固着材が除去されて、電子放出部材の本来の電子放出特性が確保される一方で、図 3 0 の丸の中に拡大図として模式的に示しているように、導電層 5 1 とグラファイト粒子 7 2 との間に十分な量の固着材 7 3 が残存して、十分な固着性が確保されるような状態を実現することが、
10 好ましい。このような状態は、固着材 5 3 として、蛍光体塗布などで多用される材料であるピークルを用いることによって、実現される。

(第 7 の実施形態)

15 本実施形態では、上記で説明した固着材の好ましい塗布工程を含む、電子放出素子の製造プロセスの一例を説明する。

固着材 5 3 の塗布を容易に行うためには、固着材 5 3 に、電子放出部材として機能する粒子 5 2 を混入し混合させた溶液を、例えばスピコート法或いは印刷法などで塗布する工程を行うことが好ましい。このような方法によれば、固着材
20 の塗布均一性が非常に向上するとともに、溶液の適当な粘性により、塗布状態は均一且つ高密度なものとなる。その結果、均一且つ安定した電子放出状態を得ることが可能となる。

図 2 4 (a) ~ (c) を参照して、具体的な塗布工程を説明する。

まず、図 2 4 (a) に示すように、基板 6 1 の上に導電層 5 1 を形成する。次に、形成された導電層 5 1 の上に、図 2 4 (b) に示すように、電子放出部材の
25 粒子 5 2 と固着材 5 3 との混合溶液を滴下し塗布した後に、更に乾燥させる。こ

れによって、図24(c)に示すように、導電層51の上に、粒子52が固着される。この結果、粒子52を導電層51の上に、高密度且つ均一に、しかも安定に付着させることが可能となり、エミッション電流の均一化及び安定化が図れる。

5 なお、図25に示すように、導電層51が形成された基板61を回転台80の上に載せ、回転させながら粒子52と固着材53との混合溶液を滴下して塗布する、いわゆるスピナー塗布を行えば、粒子52の塗布均一性が更に増す。

10 ところで、固着材53の塗布に際しては、電子放出部材の粒子52を導電層51に確実に固着させることができる一方で、固着材53が、電子放出部材の粒子52の電子放出サイト近傍の表面上に残存しないことが、重要である。上記のように電子放出部材の粒子52と固着材53とを混合して塗布する方法を適用する場合には、特に、固着材53が上記のような要件を満足する特性を有していることが、好ましい。

15 これに対して、既に述べたように、固着材53として、例えば、蛍光体塗布などで多用される材料であるビークルを用いれば、固着材が有すべき上記の特性を確実に確保することができる。

20 具体的には、固着材としてビークルを使用する場合、図24(b)に示す塗布工程の後で約400℃で1時間に渡って乾燥させると、図24(d)に示すように、電子放出部材の粒子52の表面の固着材(ビークル)が除去されて、電子放出部材の本来の電子放出特性が確保される。その一方で、導電層51と粒子52との間には、十分な量の固着材(ビークル)73が残存して、十分な固着性が確保される。

25 なお、乾燥或いは熱処理によって粒子表面の固着材が除去できない場合には、プラズマ処理などの後処理によって、不必要な箇所の固着材を除去する。このとき、電子放出部材の粒子は、後処理によって損傷をうけ難い材料で構成することが好ましい。例えば、炭素材料であれば、耐スパッタ性が高いので、プラズマ処理などの後処理を経ても損傷をうけ難い。

(第 8 の実施形態)

図 2 6 に、本発明の第 8 の実施形態として、画像表示装置の概略断面図を示す。

具体的には、図 2 6 の構成において、本発明による電子放出素子 2 1 1 が、外
5 囲器 2 1 2 の一部を兼ねた基板 2 1 2 a の上に複数個形成されて、電子放出源 2
2 4 を構成している。2 1 3 は画像形成部であり、電子放出素子 2 1 1 からの電
子に対して例えば加速・偏向・変調等の駆動・制御を行う電子駆動電極 2 1 3 a
と、外囲器 2 1 2 の一部 2 1 2 b の内面に塗布された蛍光体 2 1 3 b とからなり、
駆動された電子により蛍光体 2 1 3 b を発光させて画像を表示する。なお、特に
図示していないが、複数の電子放出素子 2 1 1 の各々に入力信号を供給する回路
10 が更に設けられており、複数の電子放出素子 2 1 1 からの電子の放出が各々への
該入力信号に応じて制御されるように、構成されている。

ここで、電子放出源 2 1 1 として本発明の電子放出素子を用いているため、低
電圧で安定且つ時間的・場所的に安定なエミッション電流の取り出しが可能であ
り、従って、高品質な画像表示装置が実現できる。

15 図 2 7 (a) ~ (d) には、本実施形態の画像表示装置の製造方法の概略工程
図を示す。

まず、図 2 7 (a) に示すように、外囲器 2 1 2 の一部を兼ねる基板 2 1 2 a
に、本発明の電子放出素子 2 1 1 を複数個形成して、電子放出源 2 2 4 を構成す
る。そして、画像形成部 2 1 3 の一部である電子駆動電極 2 1 3 a を配設し (図
20 2 7 (b))、また、内面に蛍光体 2 1 3 b を塗布した外囲器の一部 2 1 2 b を設
置する (図 2 7 (c))。最後に、外囲器 2 1 2 の内部を真空にして、図 2 6 に示
した本実施形態による画像表示装置を製造する (図 2 7 (d))。

これによって、本発明の電子放出素子を用いた画像表示装置を製造することが
可能となり、従って、高品質な画像表示装置の製造が可能となる。

25 (第 9 の実施形態)

次に、本発明の第 9 の実施形態として、以上に説明した本発明の電子放出素子

を複数個使用して構成される電子放出源を説明する。図28は、本実施形態における電子放出源322の構成を模式的に示す図である。

この電子放出源322では、互いに電氣的に絶縁された複数のX方向配線X1～Xm（参照番号320で総称する）、及び同様に互いに電氣的に絶縁された複数のY方向配線Y1～Yn（参照番号321で総称する）を、お互いに直交する方向に約50μmの距離を隔てて配置する。そして、X方向配線320及びY方向配線321の各交差部328に本発明に係る電子放出素子が形成されるように、各交差部328においてY方向配線321と交差するX方向配線320の上に、六炭素環構造のカーボンを含む電子放出部311を複数個ずつ配置する。このようにして、複数の電子放出素子（以下では、交差部と同じ参照番号328を使用する）が2次元的に配列されて単純マトリクス配線された、本実施形態の電子放出源322の構成が得られる。

X方向配線320及びY方向配線321の数（すなわちm及びnの値）は、特定の値に限られるものではない。例えば、16×16のようにm及びnを同じ数にしたり、或いはmとnとを異なる数にしてもよい。

図28の電子放出源322の構成によれば、Y方向配線321に与える電圧を入力信号として、トータルの電子放出量を制御することができる。その際に、各々の電子放出素子328に与える電圧値を変えることによって、電子放出量を変調できる。

更に、図28の構成を有する電子放出源322は、従来技術による構成と比較して、電子放出効率が高く且つ電子放出量の経時変化も小さい。また、図28の構成にて2次元配列された電子放出素子328に対して、X方向及びY方向に分布を有する入力信号を与えると、その入力信号の分布に対応した電子放出分布が得られる。

このように、本実施形態の電子放出源322によれば、高効率な電子放出素子328を多数有しているために、小さな印加電力で大きな電子放出電流が得られ

る。また、電子放出領域を広く設定することができる。更に、入力信号に応じて個々の電子放出素子 3 2 8 からの電子放出量を制御できるので、任意の電子放出分布を得ることが可能となる。

5 (第 10 の実施形態)

本実施形態では、上述の第 9 の実施形態にて作製した電子放出源 3 2 2 を用いて形成される、蛍光体を発光させる画像表示装置を説明する。図 2 9 は、本実施形態の画像表示装置の構成を示す概略図である。

図 2 9 の画像表示装置は、本発明の電子放出素子を単純マトリクス配線して構成された電子放出源 3 2 2 (第 9 の実施形態を参照) を含む。このとき、先の実施形態で説明したように、電子放出源 3 2 2 に含まれた個々の電子放出素子 3 2 8 は、選択的に独立して駆動され得る。電子放出源 3 2 2 はバックプレート 3 2 3 の上に固定されており、それに対向するように、フェースプレート 3 2 4 がサイドプレート 3 2 7 によって支えられて配置され、容器 (エンクロージャー) を形成している。なお、フェースプレート 3 2 4 の内面 (バックプレート 3 2 3 に対向する面) には、透明電極 3 2 5 及び蛍光体 3 2 6 が形成されている。

フェースプレート 3 2 4、バックプレート 3 2 3、及びサイドプレート 3 2 7 で構成される容器は、その内部を真空に保持する必要がある。従って、各プレート間の接合部は、真空漏れが生じないように封止される。本実施形態では、フリットガラスを窒素雰囲気中で約 5 0 0℃の温度にて焼成し、封着している。封着後に、各プレートで形成される容器の内部を、必要に応じて加熱しながら、イオンポンプなどのオイルレス排気ポンプにより約 1×10^{-7} Torr 以上の高真空雰囲気になるまで排気し、その後に最終的に封止する。この真空度を保持するために、容器内にゲッター (図示せず) が配置される。

25 フェースプレート 3 2 4 の内面の蛍光体 3 2 6 は、ブラックストライプ配列とされており、例えば印刷法で形成する。一方、透明電極 3 2 5 は、放出された電

子を加速するためのバイアス電圧を印加する引き出し電極として作用するものであり、例えばRFスバタリング法で形成する。

または、放出された電子を加速するための構成としては、このような透明電極325（引き出し電極）を設ける代わりに、蛍光体326の表面に非常に薄いメタルバックを設ける方法がある。この構成においても、本実施形態の効果が有効に得られる。

このような構成の画像表示装置において、外部の所定の駆動回路（不図示）からX側配線320及びY側配線321（第9の実施形態における図28を参照）を通じて、各電子放出素子328に所定の入力信号を印加する。これによって、各電子放出素子328からの電子放出を制御し、放出された電子によって蛍光体326を所定のパターンで発光させる。これにより、高輝度で高精細な画像を表示できる、フラットパネルディスプレイのような画像表示装置を得ることができる。

なお、各プレートによって形成される容器は、以上で説明した構成に限られるものではなく、例えば、大気圧に対して十分な強度を確保するために、フェースプレート324とバックプレート323との間に、更に支持体が設置されている構成であっても構わない。また、発せられる電子ビームのフォーカス性を更に改善するために、電子放出源322とフェースプレート324との間に、更にフォーカス電極（絞り制御用電極）が設置されている構成とすることもできる。

以上のように、本実施形態における画像表示装置は、少なくとも、複数の電子放出素子328を含む電子放出源322と、蛍光体326などの画像形成部材と、これらの電子放出源322や画像形成部材を真空状態に保持する容器と、を含み、入力信号に応じて電子放出源322（各電子放出素子328）から放出される電子を画像形成部材（蛍光体326）に加速して照射することで、画像を形成する。特に、電子放出源として、高効率及び安定性の高い電子放出が可能な本発明による電子放出源322を配置することによって、制御性良く高輝度に蛍光体326

を発光させることが可能となる。

以上に本発明の様々な実施形態を説明したが、各実施形態で個別に説明した特徴は、適宜組み合わせることが可能である。使用する部材の構成材料や形成方法は、適宜変更可能である。

また、本発明における第2の電極としての対向電極（電子引き出し電極）は、電子放出素子の一部として設けても良く、或いは、電子放出素子には含まれない別の構成部材として設けても良い。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明によれば、六炭素環構造を有するカーボン材料を含む粒子或いはその凝集体を用いて電子放出部を形成することで、効率よく且つ均一に電子を放出することができる安定性の高い電子放出素子が得られる。特に、電子放出部材として、六炭素環が途切れた構造を備えたカーボン材料（例えばグラファイトやカーボンナノチューブ）を用いて、これによって電子放出部を構成することによって、更に効率よく電子を放出することができ、大きなエミッション電流が得られる。

また、本発明に係る電子放出素子を複数個使用し、例えばそれらを2次元アレイ状に配置して構成される電子放出源では、電子放出領域の広域化が可能となる。また、その際に、電子放出源を構成する各電子放出素子への電氣的接続状態を適切に設定すれば、入力信号に応じて個々の電子放出素子の電子放出量を制御することが可能になり、任意の電子放出分布を得たり消費電力を低減したりすることが可能になる。

更に、上記のような電子放出素子（電子放出源）と、電子を照射されて画像を形成する画像形成部材とを組み合わせることによって、制御性良く高輝度に画像形成部材を発光させることができる画像表示装置（例えばフラットパネルディスプレイ）

プレイ)が構成される。

また、本発明によれば、電子放出部の構成材料として非常に適した、六炭素環が途切れた構造を備えたカーボン材料（例えばグラファイトやカーボンナノチューブ）を、電子放出部として機能し得る形態で、所定の表面に再現性良く且つ任意密度で配置できる。これによって、高効率な電子放出素子を、容易に形成することができる。

更に、本発明の他の電子放出素子では、電子供給源として機能する導電層に、電子放出部材の粒子を固着材で固着させた構成とすることによって、安定且つ信頼性の高い固着状態が実現されて、エミッション電流の安定化が図れる。

また、固着材の塗布に際しては、電子放出部材の粒子を固着材に混入させた溶液を用いることによって、その適当な粘性により、例えばスピコートなどで塗布することが可能となる。これによって、固着材の容易な塗布が実現されるので、粒子或いは粒子の凝集体からなる電子放出部の均一且つ高密度な分散配置を容易に実現することができて、エミッション状態の均一化や高密度化、更には、高効率な電子放出素子の容易な形成が、可能となる。

請求の範囲

1. 第1の電極と、該第1の電極上に配置された電子放出部と、を少なくとも備えた電子放出素子であって、

5 該電子放出部は、粒子或いはその凝集体から構成されており、
該粒子が、六炭素環構造を有するカーボン材料を含んでいる、電子放出素子。

2. 前記電子放出部の近傍に設置された第2の電極を更に備える、請求項1に記載の電子放出素子。

10

3. 前記電子放出部が、固着材によって前記第1の電極に固着されている、請求項1に記載の電子放出素子。

15

4. 前記第1の電極の表面が凹凸形状を有しており、前記電子放出部は、該凹凸形状に沿って配置されている、請求項1に記載の電子放出素子。

5. 前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、グラファイトを主成分とする、請求項1に記載の電子放出素子。

20

6. 前記グラファイトが高配向性グラファイトである、請求項5に記載の電子放出素子。

25

7. 前記電子放出部は、前記六炭素環構造における σ 結合の切断部が電子放出方向に向いた状態で、前記第1の電極の上に配置されている、請求項1に記載の電子放出素子。

8. 前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、グラファイトを主成分としており、前記電子放出部は、該グラファイトの積層面に対する法線が前記第1の電極の表面にほぼ平行になるような状態で該記第1の電極の上に配置されている、請求項1に記載の電子放出素子。

5

9. 前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、グラファイトを主成分としており、前記電子放出部は、該グラファイトの積層面に対する法線が前記第1の電極の表面にほぼ垂直になるような状態で該記第1の電極の上に配置されており、

10 該グラファイトの上面には、該六炭素環構造における σ 結合の切断部が存在している、請求項1に記載の電子放出素子。

10. 前記六炭素環構造を有するカーボン材料は、カーボンナノチューブを主成分とする、請求項1に記載の電子放出素子。

15 11. 前記カーボンナノチューブの先端が前記粒子の表面から突出している、請求項10に記載の電子放出素子。

12. 前記カーボンナノチューブの先端が終端せずに開放している、請求項10に記載の電子放出素子。

20

13. 前記カーボンナノチューブは、炭素電極間のアーク放電によって形成されたカーボンナノチューブを含むバルクカーボンの精製によって作成されたものである、請求項10に記載の電子放出素子。

25 14. 前記カーボンナノチューブは、触媒作用を利用したプラズマCVD法によって形成されたものである、請求項10に記載の電子放出素子。

15. 前記固着材がピークルである、請求項3に記載の電子放出素子。

16. 前記第1の電極が、炭素化合物を生成可能な元素を含む、請求項1に記載の電子放出素子。

5

17. 前記第1の電極が、少なくとも半導体層を1層以上含む多層構造を有する、請求項1に記載の電子放出素子。

18. 第1の電極と、該第1の電極上に配置された電子放出部と、を少なくとも備えた電子放出素子であって、

該電子放出部は、粒子或いはその凝集体から構成されており、

該電子放出部は、固着材によって該第1の電極の上に固着されている、電子放出素子。

19. 前記粒子が、六炭素環構造を有するカーボン材料を含んでいる、請求項18に記載の電子放出素子。

20. 前記固着材がピークルである、請求項18に記載の電子放出素子。

21. 前記固着材は、前記第1の電極の表面における前記電子放出部の固着箇所のみが存在しており、該第1の電極の表面のその他の部分には存在していない、請求項18に記載の電子放出素子。

22. 第1の電極を形成する工程と、

該第1の電極上に、粒子或いはその凝集体から構成された電子放出部を配置する工程と、

を少なくとも含む電子放出素子の製造方法であって、

該粒子として、六炭素環構造を有するカーボン材料を含む材料からなる粒子を使用する、電子放出素子の製造方法。

5 23. 前記電子放出部の近傍に第2の電極を設置する工程を更に含む、請求項22に記載の電子放出素子の製造方法。

10 24. 前記電子放出部を配置する工程は、固着材によって該電子放出部を前記第1の電極に固着する工程を含む、請求項22に記載の電子放出素子の製造方法。

25. 前記固着材としてビークルを使用する、請求項24に記載の電子放出素子の製造方法。

15 26. 前記第1の電極の表面に凹凸形状を形成する工程を更に含み、前記電子放出部を該凹凸形状に沿って配置する、請求項22に記載の電子放出素子の製造方法。

20 27. 前記凹凸形状をサンドブラスト法で形成する、請求項26に記載の電子放出素子の製造方法。

28. 前記凹凸形状をエッチング法で形成する、請求項26に記載の電子放出素子の製造方法。

25 29. 前記第1の電極の上に前記電子放出部を配置する工程は、所定の固着材に前記粒子を混合させた溶液を該第1の電極の表面に塗布する塗

布工程と、

該塗布された溶液を乾燥させる乾燥工程と、
を含む、請求項 22 に記載の電子放出素子の製造方法。

5 30. 前記塗布工程をスピナー塗布によって行う、請求項 29 に記載の電子放出素子の製造方法。

 31. 前記乾燥工程によって、前記固着材が、前記電子放出部の電子放出サイト近傍の表面から除去される、請求項 29 に記載の電子放出素子の製造方法。

10

 32. 前記固着材を、少なくとも前記電子放出部の電子放出サイト近傍の表面から除去する工程を更に含む、請求項 29 に記載の電子放出素子の製造方法。

 33. 前記第 1 の電極の上に前記電子放出部を配置する工程は、
15 前記電子放出素子を構成する粒子が混合された溶液を該第 1 の電極の表面に塗布する塗布工程と、

 少なくとも、該塗布された溶液に含まれる前記電子放出部の電子放出サイト近傍の表面から該溶液を除去するとともに、該電子放出部と該第 1 の電極との間に炭化物を形成する処理工程と、

20 を含み、該炭化物によって該電子放出部を該第 1 の電極に固着させる、請求項 22 に記載の電子放出素子の製造方法。

 34. 前記処理工程は、水素、酸素、窒素、アルゴン、クリプトン、炭化水素の中の少なくとも 1 つを含むプラズマへの暴露工程を含む、請求項 33 に記載
25 の電子放出素子の製造方法。

35. 第1の電極を形成する工程と、

該第1の電極上に、粒子或いはその凝集体から構成された電子放出部を配置する工程と、

を少なくとも含む電子放出素子の製造方法であって、

5 該第1の電極の上に該電子放出部を配置する工程は、

所定の固着材と該電子放出部を構成する粒子とが混合された溶液を該第1の電極の表面に塗布する塗布工程と、

少なくとも、該塗布された溶液に含まれる前記電子放出部の電子放出サイト近傍の表面から該固着材が除去されるように、該溶液を乾燥させる乾燥工程と、

10 を含む、電子放出素子の製造方法。

36. 前記粒子として、六炭素環構造を有するカーボン材料を含む材料からなる粒子を使用する、請求項35に記載の電子放出素子の製造方法。

15

37. 前記固着材としてビークルを使用する、請求項35に記載の電子放出素子の製造方法。

38. 前記乾燥工程によって、前記固着材は、前記第1の電極の表面における前記電子放出部の固着箇所のみに存在し、該第1の電極の表面のその他の部分には存在しない、請求項35に記載の電子放出素子の製造方法。

20

39. 所定のパターンに配置された複数の電子放出素子と、

該複数の電子放出素子の各々に入力信号を供給する手段と、

25 を備えた電子放出源であって、

該複数の電子放出素子の各々は、請求項1に記載の電子放出素子であって、

該複数の電子放出素子が、各々への該入力信号に応じてそれぞれ電子を放出するように構成されている、電子放出源。

40. 請求項39に記載の電子放出源と、

5 該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材と、
を備える画像表示装置。

41. 所定のパターンに配置された複数の電子放出素子と、

該複数の電子放出素子の各々に入力信号を供給する手段と、

10 を備えた電子放出源であって、

該複数の電子放出素子の各々は、請求項18に記載の電子放出素子であって、

該複数の電子放出素子が、各々への該入力信号に応じてそれぞれ電子を放出するように構成されている、電子放出源。

15 42. 請求項41に記載の電子放出源と、

該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材と、
を備える画像表示装置。

43. 複数の電子放出素子を、各々への入力信号に応じて電子を放出するよ

20 うに、所定のパターンに配列して形成する工程と、

該複数の電子放出素子の各々に該入力信号を供給する手段を形成する工程と、
を含む電子放出源の製造方法であって、

該複数の電子放出素子の各々を、請求項22に記載の方法によって形成する、
電子放出源の製造方法。

25

44. 電子放出源を構成する工程と、

該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材を、
該電子放出源に対して所定の位置関係に配置する工程と、
を含む画像表示装置の製造方法であって、
該電子放出源を請求項 4 3 に記載の方法によって構成する、画像表示装置の製
5 造方法。

4 5. 複数の電子放出素子を、各々への入力信号に応じて電子を放出するよ
うに、所定のパターンに配列して形成する工程と、

該複数の電子放出素子の各々に該入力信号を供給する手段を形成する工程と、
10 を含む電子放出源の製造方法であって、

該複数の電子放出素子の各々を、請求項 3 5 に記載の方法によって形成する、
電子放出源の製造方法。

4 6. 電子放出源を構成する工程と、

15 該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材を、
該電子放出源に対して所定の位置関係に配置する工程と、
を含む画像表示装置の製造方法であって、

該電子放出源を請求項 4 5 に記載の方法によって構成する、画像表示装置の製
造方法。

図 1

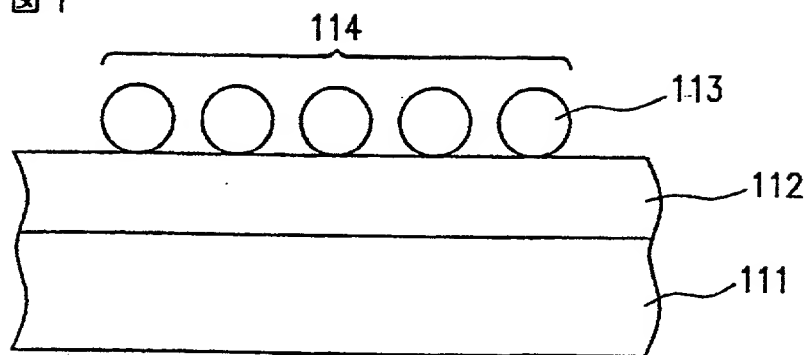


図2

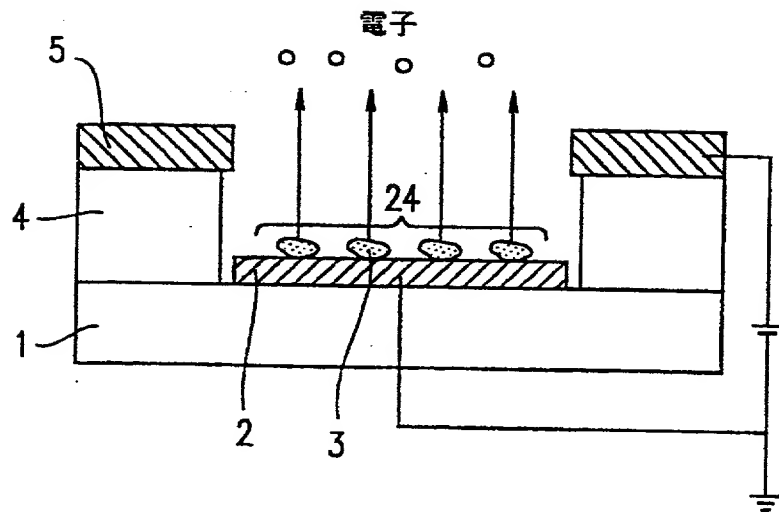


図3

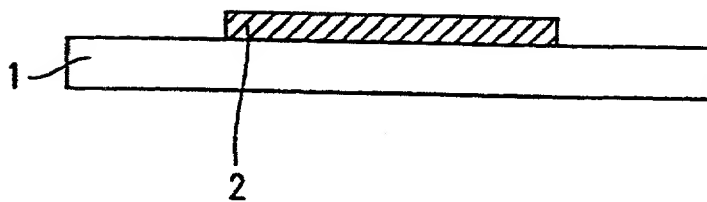


図 4

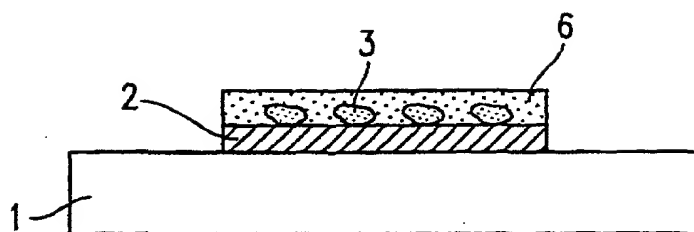


図 5

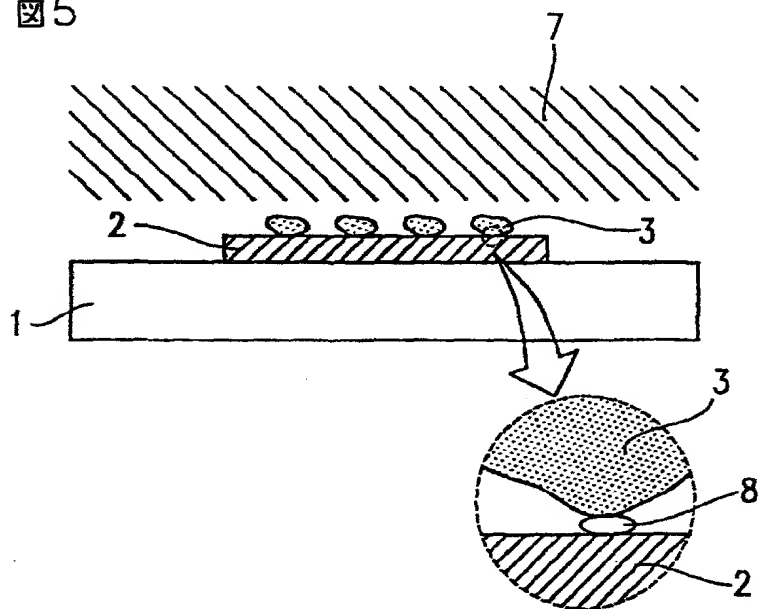


図 6

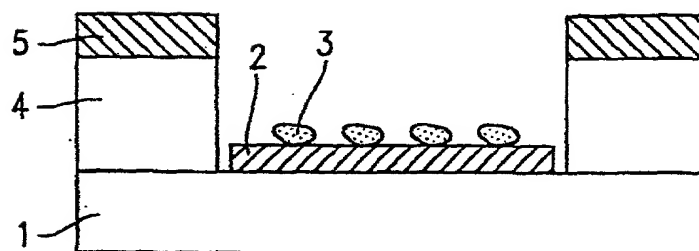


図 7

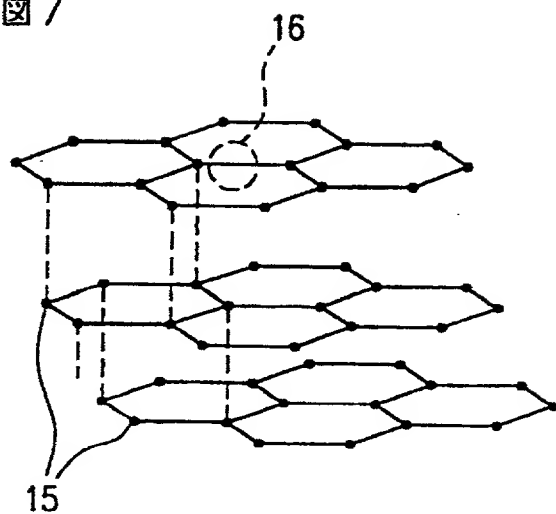
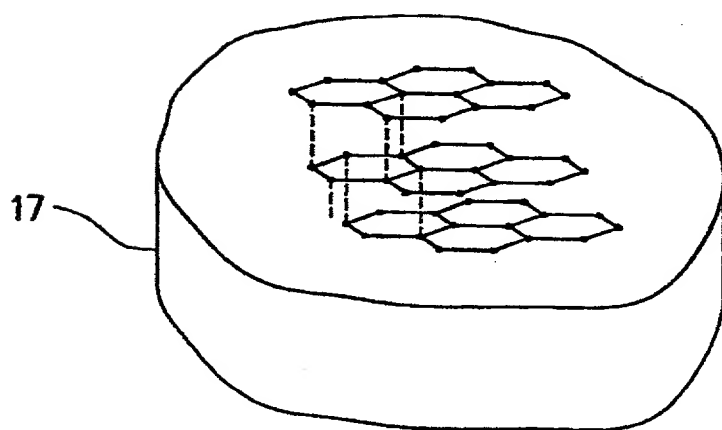


図 8



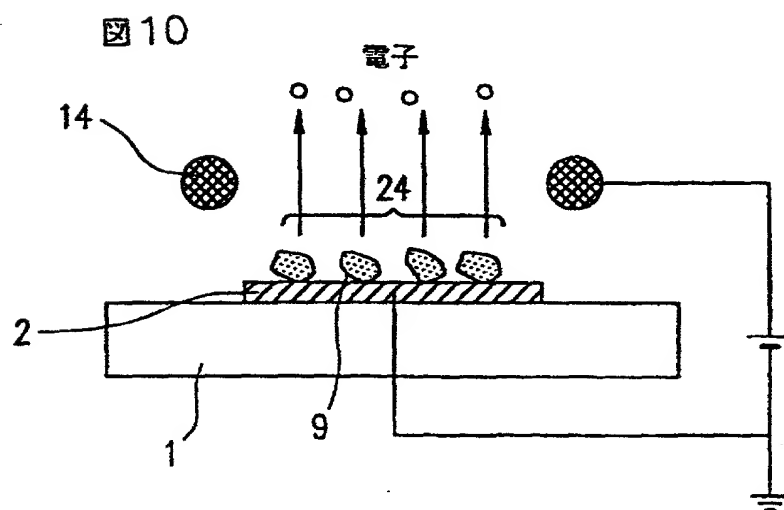
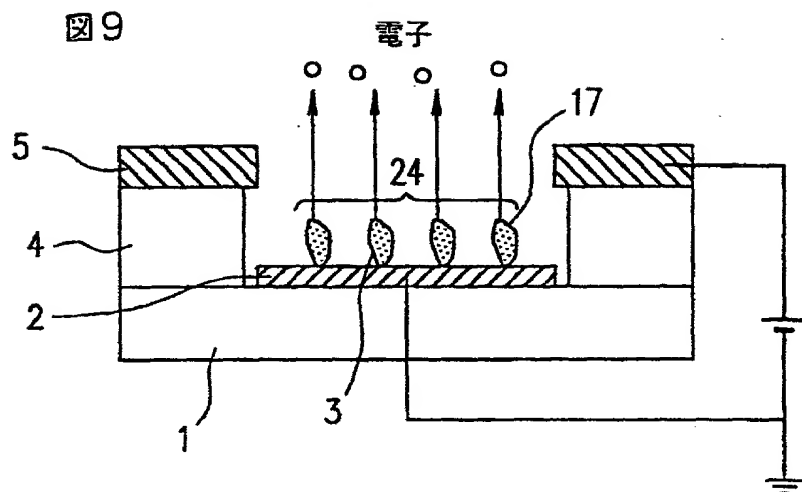
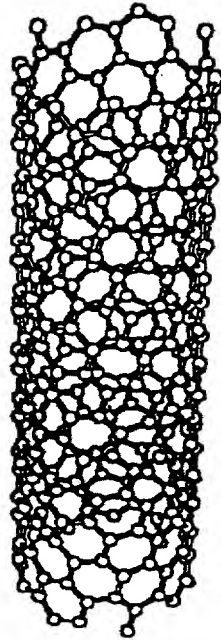


図 11



11

図 12

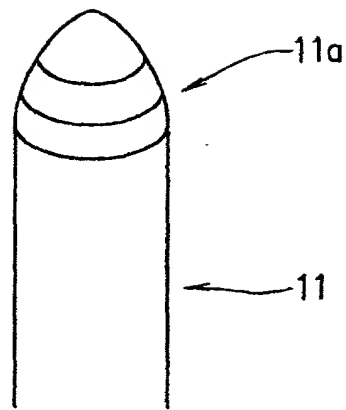


図 13

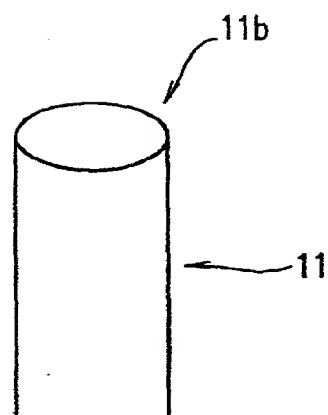


図 14

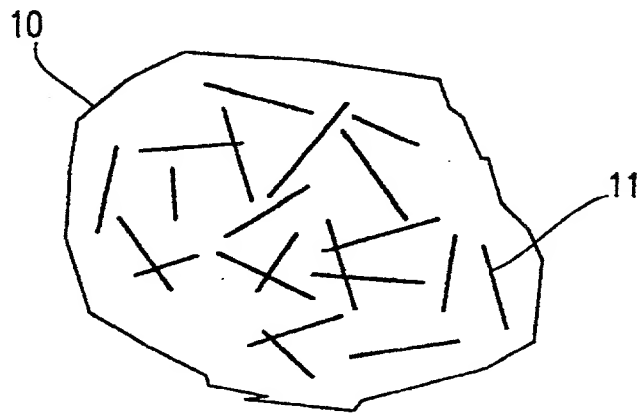
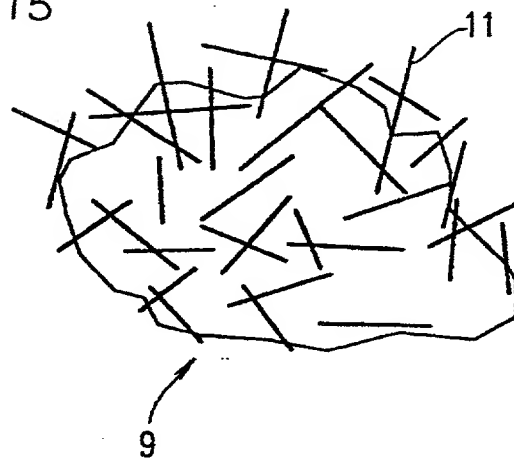


図 15



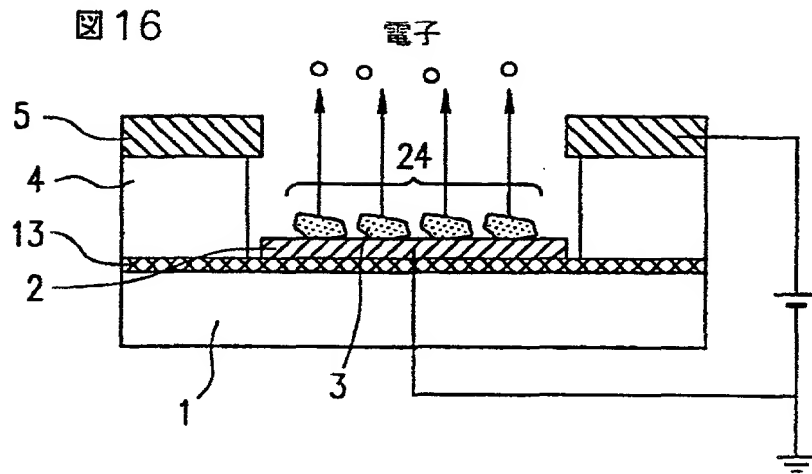


FIG 17

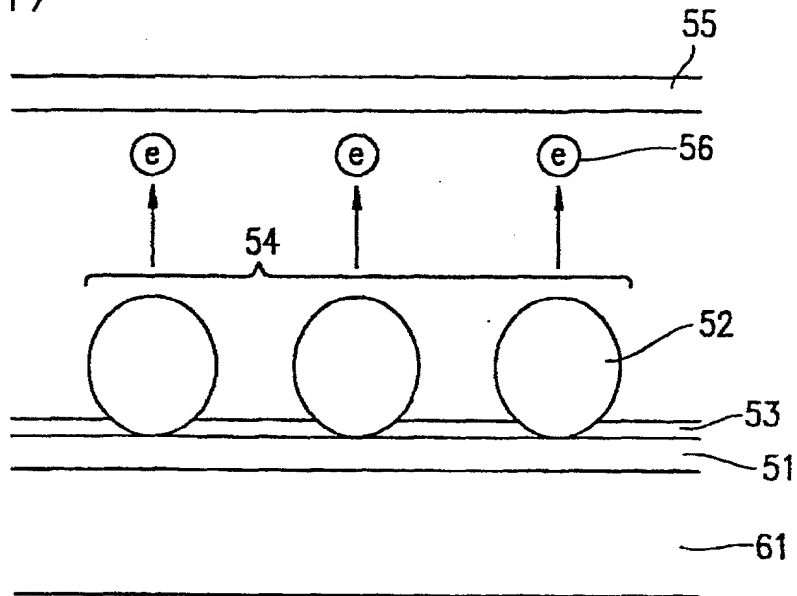


図 18

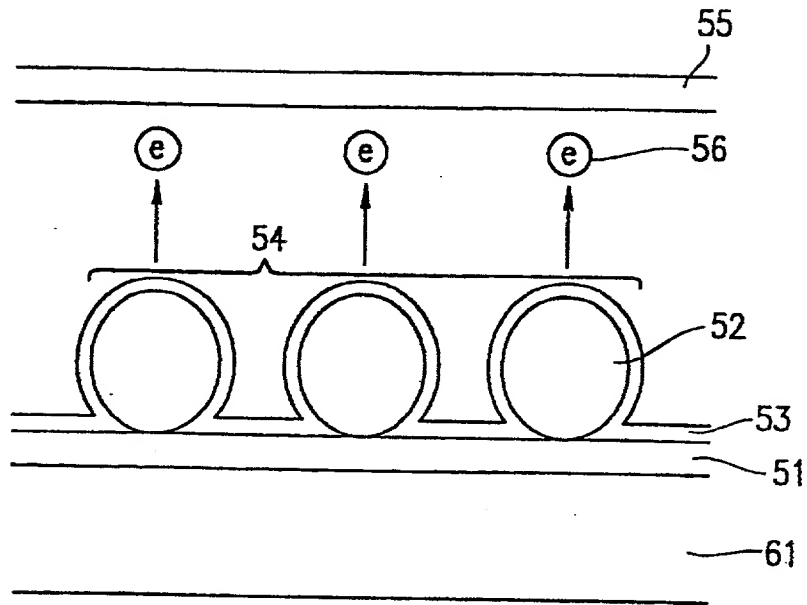
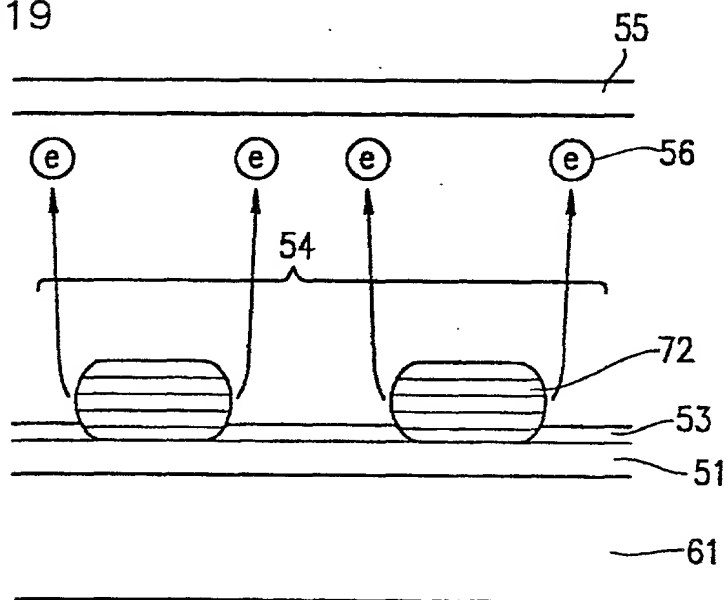


図 19



20

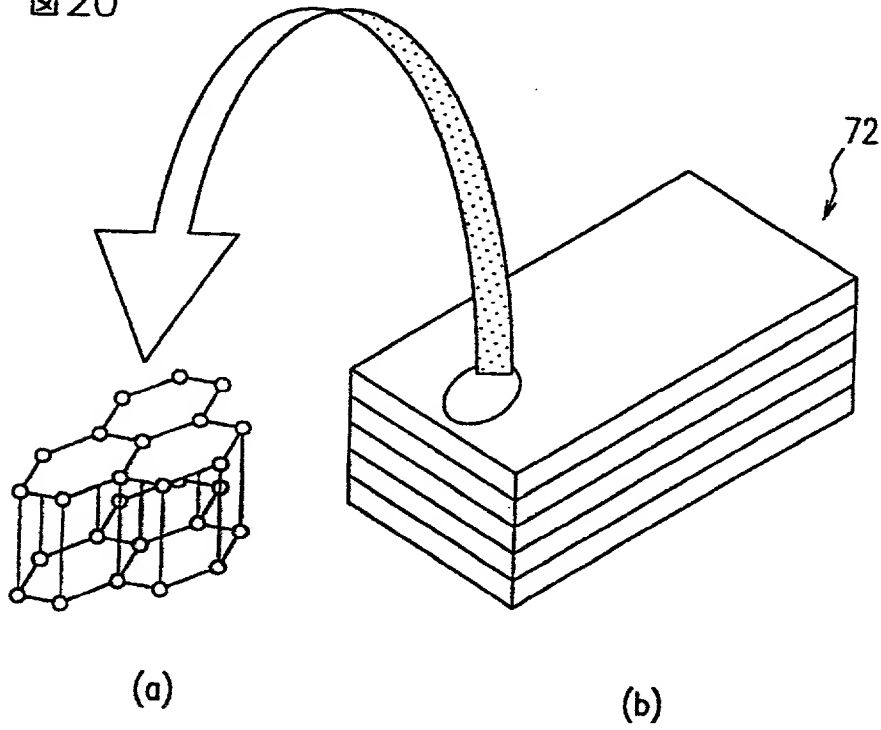
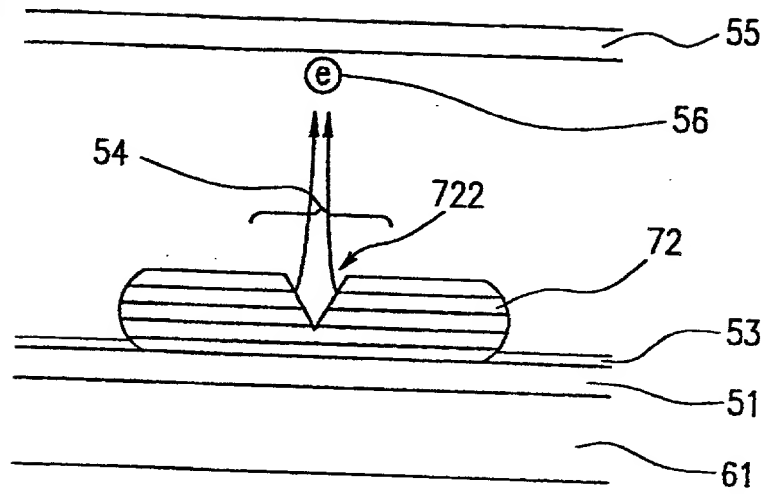
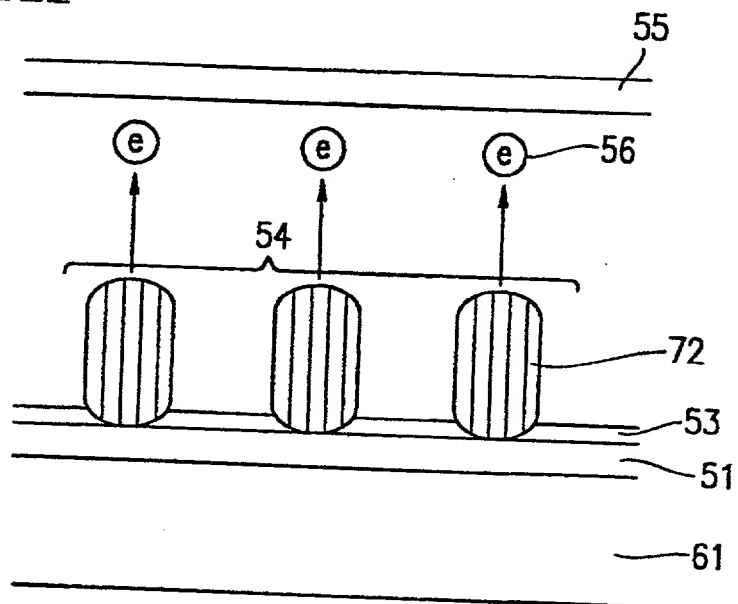


図 21



22



23

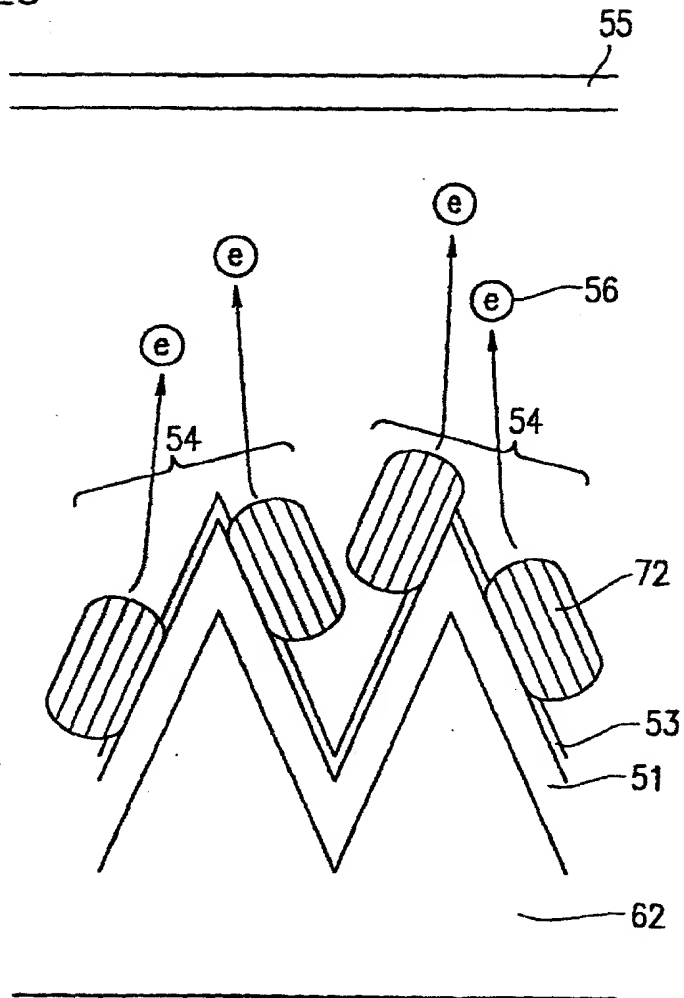
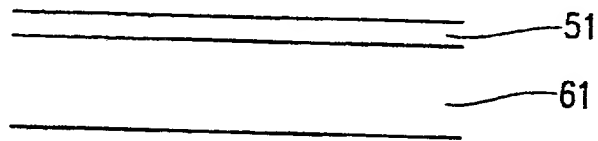
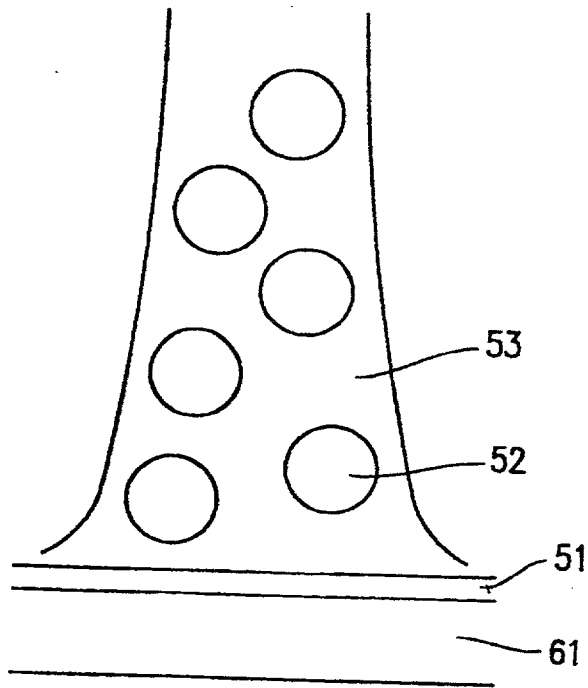


図 24

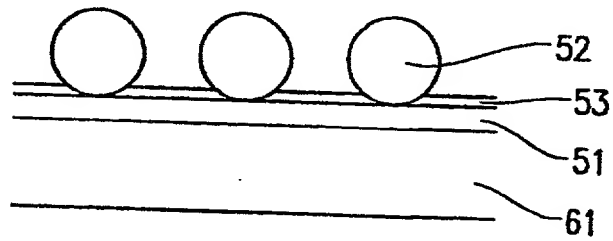
(a)



(b)



(c)



(d)

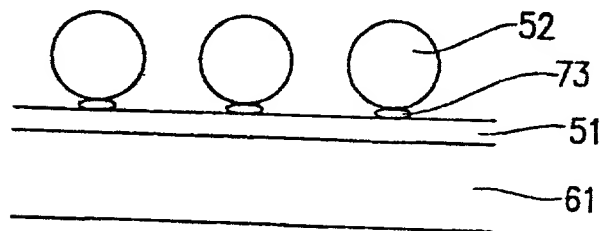


図 25

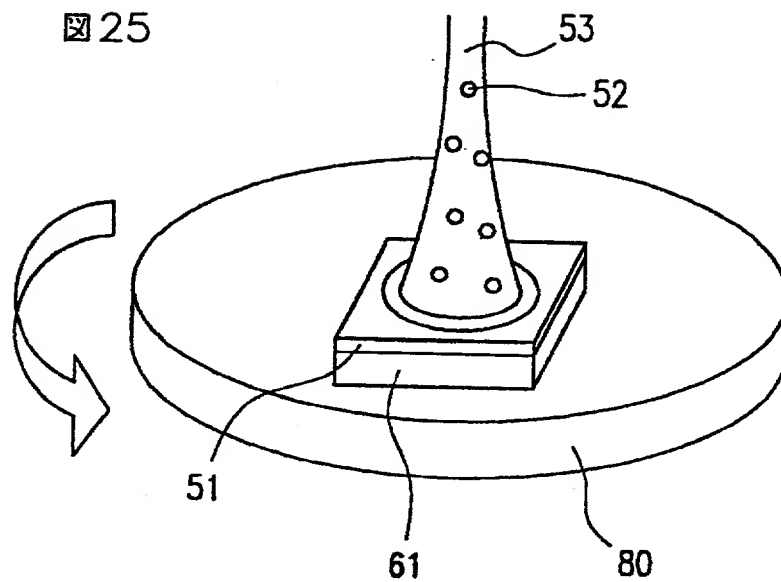
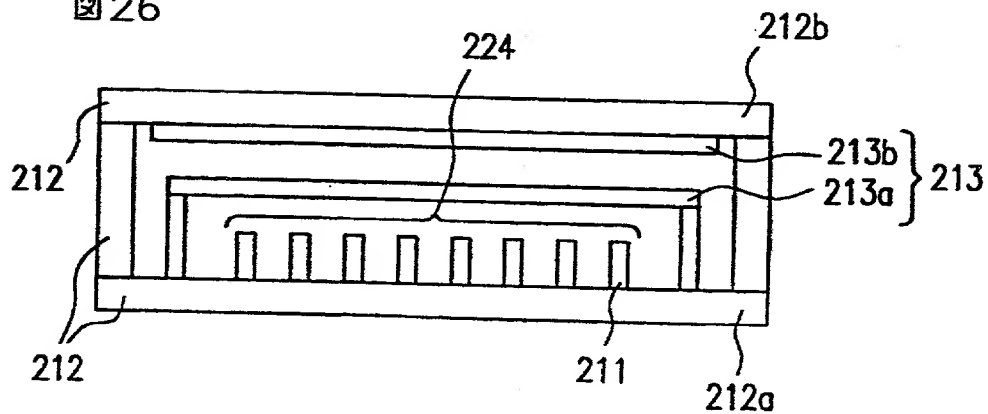


図 26



27

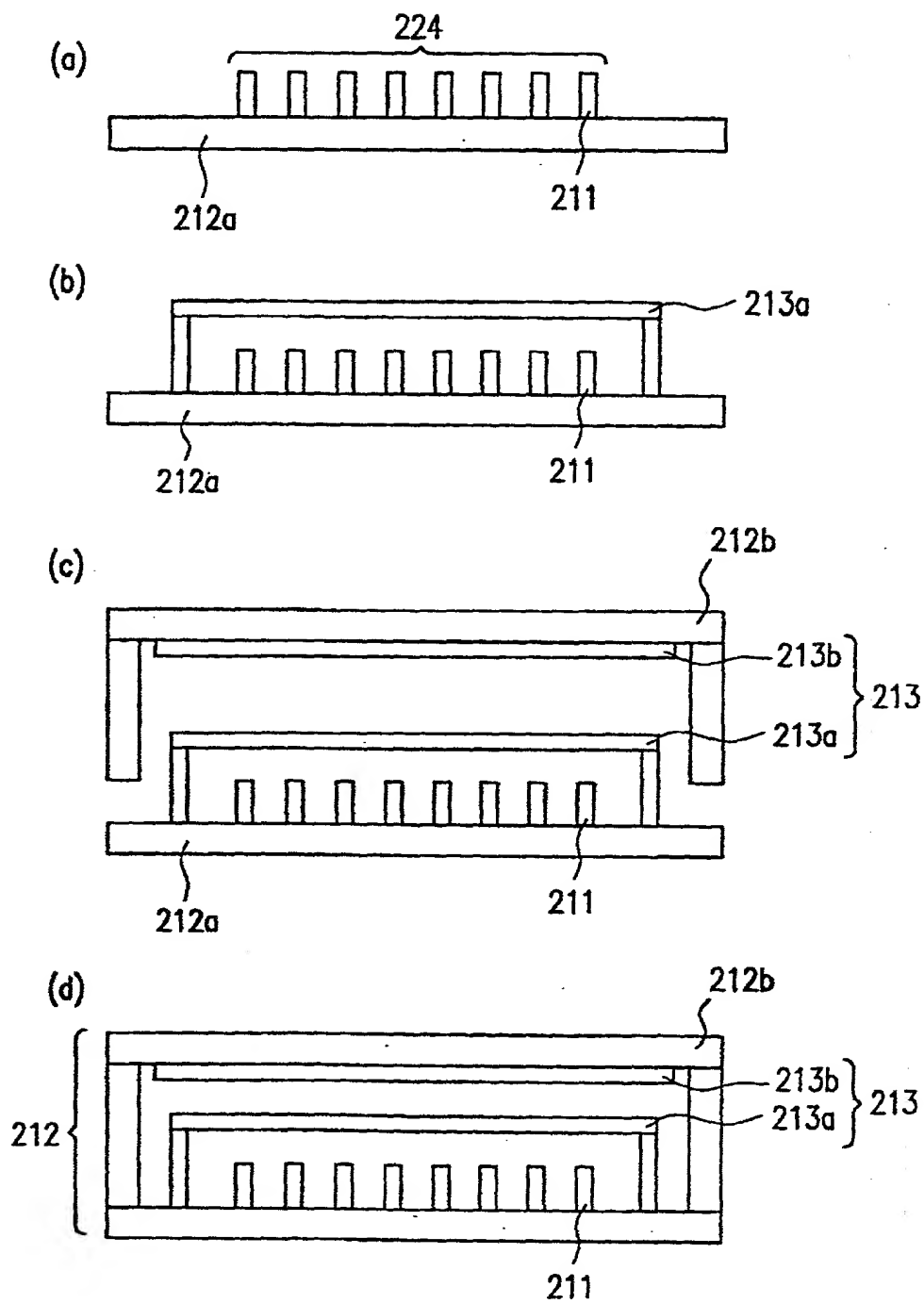


図 28

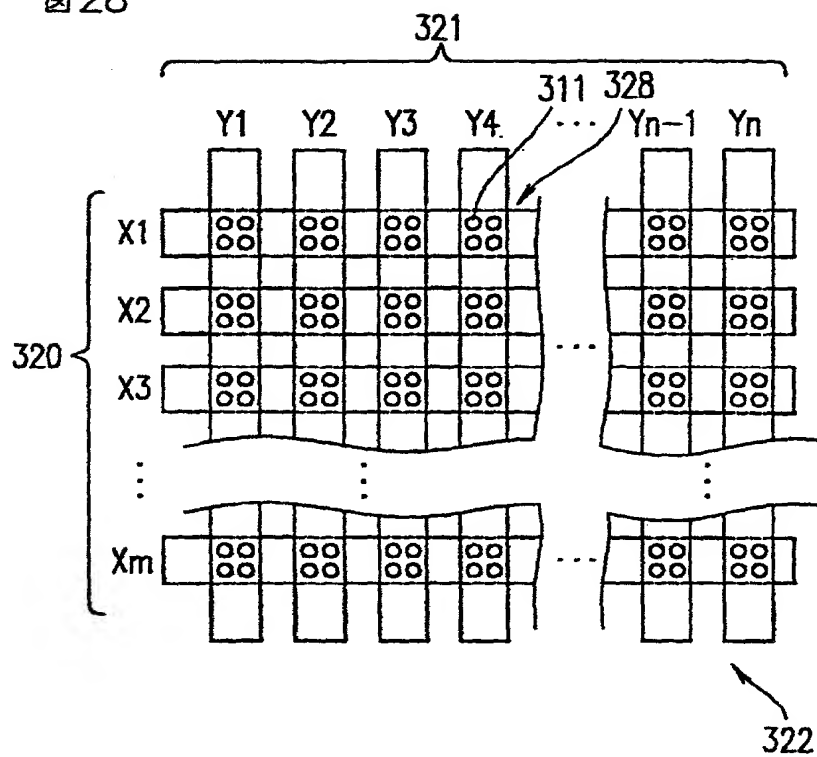
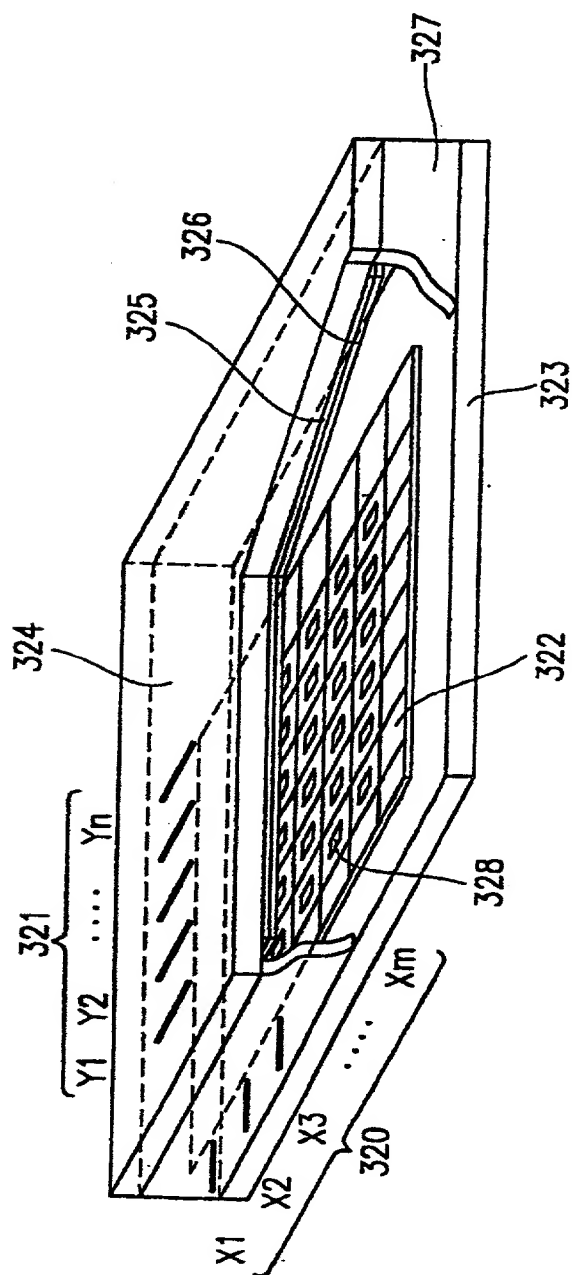
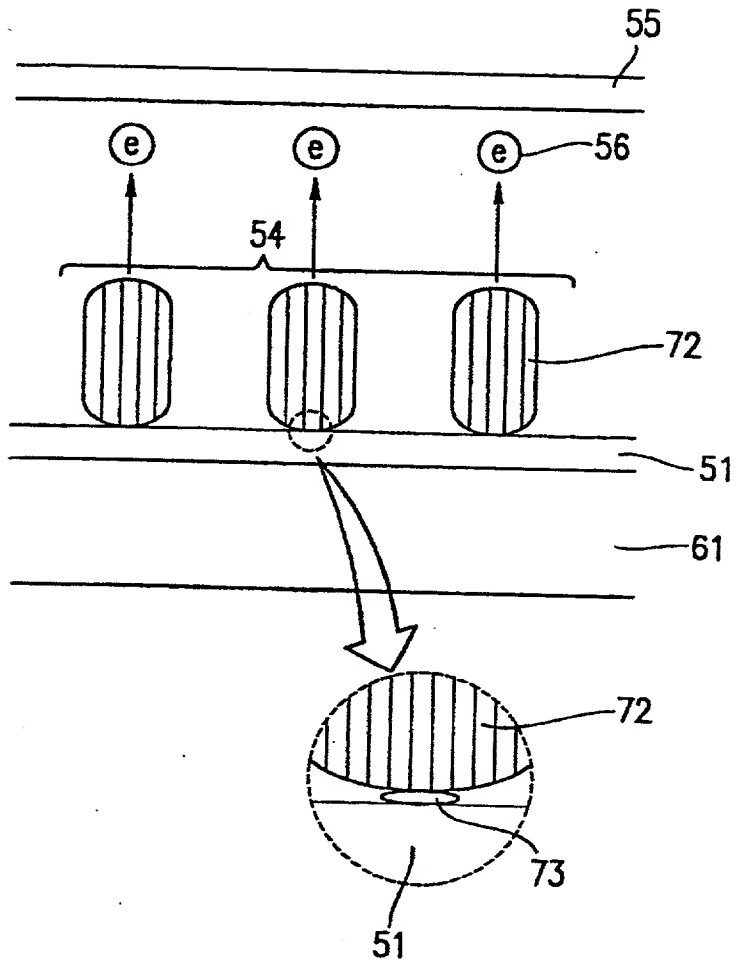


図 29



30



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01J1/30, 9/02, 29/04, 31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01J1/30, 9/02, 29/04, 31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST File (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5608283, A (Candescent Technologies Corporation), 4 March, 1997 (04. 03. 97),	1-3, 5, 16, 18, 19, 22-24, 40-44
Y	Full text ; Figs. 1 to 7 & WO, 96/00974, A	15, 17, 25, 29, 30-32, 36
X	JP, 10-149760, A (Toshiba Corp.), 2 June, 1998 (02. 06. 98),	1, 2, 10-13, 22, 23, 39, 40, 43, 44
Y	Full text ; Figs. 1 to 14 & KR, 98024794, A	14, 15, 17, 25, 29, 30-32, 36
X	JP, 4-87233, A (Futaba Corp.), 19 March, 1992 (19. 03. 92),	18, 20, 21, 35, 37, 38, 45, 46
Y	Page 4, lower left column to page 5, upper left column (Family: none)	15, 25, 29, 30-32, 36

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 1999 (30. 09. 99)Date of mailing of the international search report
12 October, 1999 (12. 10. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03240

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-31757, A (Research Development Corp. of Japan), 4 February, 1997 (04. 02. 97), Full text ; Figs. 1 to 5 & EP, 758028, A & US, 5863601, A	14
Y	JP, 10-40805, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 February, 1998 (13. 02. 98), Par. No. [0066] (Family: none)	17
EY	JP, 11-96893, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 9 April, 1999 (09. 04. 99), Full text ; Figs. 1 to 10 (Family: none)	4, 26-28
A	JP, 8-236010, A (AT&T Corp.), 13 September, 1996 (13. 09. 96), Full text ; Figs. 1 to 10 & EP, 718864, A & US, 5709557, A	33, 34
A	JP, 9-270227, A (Canon Inc.), 13 October, 1997 (13. 10. 97), Full text ; Figs. 1 to 10 (Family: none)	1-46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03240

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The object of the inventions of claims 1 to 17, 22 to 34, 39, 40, 43, and 44 is to realize a highly stable electron emitting device which comprises an electron emitting part containing particles or their aggregates containing a carbeneous material having a carbon six-membered ring structure, can be produced at low cost, and emits electrons efficiently (see the description on page 4). The object of the inventions of claims 18 to 21, 35 to 38, 41, 42, 45, and 46 is to apply and stick particles constituting an electron emitting part to a conductive layer reliably and uniformly at high density by fixing the particles with a fixing agent (see the description on page 22). Hence, the objects of the groups of inventions of the claims

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03240

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

are different from each other.

The common constituent features of the group of inventions of claims 1 to 17, 22 to 34, 39, 40, 43, 44 and those of claims 18 to 21, 35 to 38, 41, 42, 45, 46 are the same as those disclosed in JP, 7-282715, A cited as the prior art by the applicant. Hence, the essential parts of the inventions are not common to each other.

Therefore, there is no technical relationship among the group of inventions 1 to 17, 22 to 34, 39, 40, 43, 44 and the group of claims 18 to 21, 35 to 38, 41, 42, 45, 46 involving one or more of the same or corresponding special technical features. These groups of inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01J1/30, 9/02, 29/04, 31/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01J1/30, 9/02, 29/04, 31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5608283, A (Candescent Technologies Corporati- on) 4. 3月. 1997 (04. 03. 97)	1-3, 5, 16, 18, 19, 22-24, 40- 44
Y	全文、第1-7図 &WO, 96/00974, A	15, 17, 25, 29, 30-32, 36
X	JP, 10-149760, A (株式会社東芝) 2. 6月. 1998 (2. 6月. 98)	1, 2, 10-13, 2 2, 23, 39, 40, 4 3, 44
Y	全文、第1-14図 &KR, 98024794, A	14, 15, 17, 25, 29, 30-32, 36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 09. 99

国際調査報告の発送日

12.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

波多江 進

2G

9508

電話番号 03-3581-1101 内線 3224

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-87233, A (双葉電子工業株式会社) 19. 3月. 1992 (19. 03. 92)	18, 20, 21, 35, 37, 38, 45, 46
Y	第4頁左下欄~第5頁左上欄 (ファミリーなし)	15, 25, 29, 30- 32, 36
Y	JP, 9-31757, A (新技術事業団) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 全文、第1-5図 &EP, 758028, A &US, 5863601, A	14
Y	JP, 10-40805, A (松下電器産業株式会社) 13. 2月. 1998 (13. 02. 98) 【0066】 (ファミリーなし)	17
EY	JP, 11-96893, A (松下電器産業株式会社) 9. 4月. 1999 (09. 04. 99) 全文、第1-10図 (ファミリーなし)	4, 26-28
A	JP, 8-236010, A (エイ・ティ・アンド・ティ・コーポ レーション) 13. 9月. 1996 (13. 09. 96) 全文、第1-10図 &EP, 718864, A &US, 5709557, A	33, 34
A	JP, 9-270227, A (キャノン株式会社) 13. 10月. 1997 (13. 10. 97) 全文、第1-10図 (ファミリーなし)	1-46

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

別紙参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

請求の範囲1-17, 22-34, 39, 40, 43, 44は六炭素環構造を有するカーボン材料を含有する粒子或いはその凝集体を電子放出部として用いることにより、低コストで製造可能であり、且つ効率的に電子を放出できる安定性の高い電子放出素子を実現することを目的としたもの（明細書第4頁）であり、請求の範囲18-21, 35-38, 41, 42, 45, 46は粒子を固着材により固定することにより、電子放出部を構成する粒子を導電層に対して、確實且つ均一に、さらに高密度で塗布および付着させることを目的としたもの（明細書第22頁）である。従って、上記請求の範囲に記載された発明は互いに同一の目的を達成するものとは認められない。

また、請求の範囲1-17, 22-34, 39, 40, 43, 44と請求の範囲18-21, 35-38, 41, 42, 45, 46とに記載された発明に互いに共通する構成は、出願人が先行技術として挙げた特開平7-282715号公報に記載された発明に開示されている構成に過ぎず、上記請求の範囲に記載された発明は互いにその主要部が共通するとは認められない。

したがって、請求の範囲1-17, 22-34, 39, 40, 43, 44と請求の範囲18-21, 35-38, 41, 42, 45, 46とに記載された発明は、これらの発明の間に一又は二以上の同一の又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係があるとは認められず、これらの発明は一の又は単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。